



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

EDVANDO SOUZA TELES

**USO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MEDIO E
MÉTODOS QUIMIOMETRICOS MCR- ALS E SVR NO CONTROLE DE
QUALIDADE DE BIODIESEL METÁLICO DE DENDÊ E MACAÚBA**

Uberlândia

2024

EDVANDO SOUZA TELES

USO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MEDIO E MÉTODOS
QUIMIOMETRICOS MCR- ALS E SVR NO CONTROLE DE QUALIDADE
DE BIODIESEL METÁLICO DE DENDÊ E MACAÚBA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia e Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção de título de Doutor em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

Uberlândia

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

T269 2024	Teles, Edvando Souza, 1976- Uso da Espectroscopia de Infravermelho Médio e Métodos Quimiométricos MCR-ALS e SVR no Controle de Qualidade de Biodiesel Metílico de Dendê e Macaúba [recurso eletrônico] / Edvando Souza Teles. - 2024. Orientadora: Ricardo Reis Soares. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.35 Inclui bibliografia. 1. Biocombustível. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. III. Título. CDU: 662.756
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 031, PPBGBIOCOM				
Data:	16 de dezembro de 2024	Hora de início:	14:05	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	12013PGB001				
Nome do Discente:	Edvando Souza Teles				
Título do Trabalho:	USO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO E MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS MCR- ALS E SVR NO CONTROLE DE QUALIDADE DE BIODIESEL METÁLICO DE DENDÊ E MACAÚBA				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Conversão de Óleos Vegetais e Gorduras				

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: José Eduardo Buiatte e Luiz Vitor Leonardi Harter, da Universidade Federal de Uberlândia; Valmir Jacinto da Silva, da Universidade Estadual de Goiás; Paulo Sérgio de Souza, da Universidade Federal de Goiás; e Ricardo Reis Soares, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.
O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/12/2024, às 06:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Vitor Leonardi Harter, Professor(a) do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico**, em 18/12/2024, às 08:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Eduardo Buiatte, Técnico(a) de Laboratório**, em 18/12/2024, às 09:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valmir Jacinto da Silva, Usuário Externo**, em 18/12/2024, às 11:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Sérgio de Souza, Usuário Externo**, em 20/12/2024, às 11:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5972704** e o código CRC **D7797510**.

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos
Que apesar da distância, sempre estiveram comigo
nesta caminhada. Um agradecimento especial a minha
esposa Kelly e filhas Marcele, Emanuely e Ana Alice
que compreenderam minhas ausências e me apoiaram
em todos os momentos desta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

À minha Esposa Kelly, pelo apoio nos momentos mais difíceis e pelas orações, cuidado, paciência e amor.

Às minhas filhas: Marcelle, Emanuely e Ana Alice, pela compreensão das minhas ausências durante a realização deste trabalho.

A minha mãe Lourdes, pelo exemplo de mãe e mulher que não se dobrou diante de todas as dificuldades da vida.

Aos meus irmãos Edvanda, Charles e Carliene e meus cunhados Jailson, Nilson e cunhada Nadja, por acreditarem nos meus sonhos, e por todo apoio, conselhos e incentivos durante esta caminhada.

Aos demais familiares e amigos pela amizade, confiança, incentivo e orações.

Ao Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, pela segunda oportunidade que me deu, por ter acreditado em mim, pelo incentivo, colaboração, orientações, confiança e amizade durante a realização desse trabalho e em todo tempo.

Ao Prof. Dr. Ricardo Reis Soares pela amizade, transferência de conhecimentos e apoio durante o restante dos anos de doutorado.

Aos colegas do Laboratório de Quimiometria do Triângulo: Lucas Gustavo da Costa, Felipe Bachion de Santana, Hery Mitsutake, Baltazar Vasco Siteo, e Ademar Domingos Viagem Máquina. Pela ajuda e colaboração durante toda a construção deste trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação acadêmica.

À Transpetro S/A pôr fornecer as amostras de diesel.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química pelo apoio e por fornecerem toda a estrutura física e tecnológica para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!!!

“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares”

Josué 1:9

RESUMO

Das análises feitas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), no diesel S10, dentre as não conformidades observadas, a maior foi a do teor de biodiesel no diesel. Para garantir a qualidade do diesel S10, este trabalho propõe um método para determinar o teor e a adulteração do biodiesel no diesel, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho médio aliada a métodos quimiométrico como Resolução Multivariada de Curvas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) e Regressão por Vetores de Suporte (SVR). Todas as amostras foram preparadas em laboratório e o diesel puro doado pela Transpetro. O resultado da determinação do teor de biodiesel metílico de dendê em misturas com diesel, utilizando MCR-ALS, apresentaram RMSEC de 0,52%, RMSEP de 0,65% e coeficiente de correlação R^2 de 0,9970. A determinação do teor de biodiesel metílico de macaúba em diesel obteve RMSEC de 0,32%, RMSEP de 0,46% e R^2 de 0,9997. A determinação de adulteração de biodiesel de dendê com óleo lubrificante obteve RMSEC de 0,65%, RMSEP de 0,81% e R^2 de 0,9998. A determinação de adulteração de biodiesel de macaúba com óleo residual obteve RMSEC de 0,34%, RMSEP de 0,52% e R^2 de 0,9998, todos estes resultados demonstrando a alta precisão e confiabilidade dos modelos na identificação de teor e adulterações utilizando (MCR-ALS). Na Regressão por Vetores de Suporte (SVR), a determinação do teor de biodiesel metílico de dendê em diesel utilizando SVR obteve RMSEC de 0,11%, RMSEP de 0,15%, RMSECV de 0,31% e R^2 de 0,9998. A determinação do teor de biodiesel metílico de macaúba em diesel com SVR obteve RMSEC de 0,16%, RMSEP de 0,24%, RMSECV de 0,22% e R^2 de 0,9994. Na determinação de adulteração do biodiesel de dendê com óleo lubrificante utilizando SVR obteve RMSEC de 0,12%, RMSEP de 0,58%, RMSECV de 0,29% e R^2 de 0,9965. A determinação de adulteração do biodiesel de macaúba com óleo residual e óleo lubrificante utilizando SVR obteve RMSEC de 0,20%, RMSEP de 0,28%, RMSECV de 0,29% e R^2 de 0,9994. Ambos os modelos demonstrando boa precisão e robustez na detecção de adulterações.

Palavras-chave: biocombustíveis. infravermelho médio. controle de qualidade. calibração multivariada. Quimiometria.

ABSTRACT

Among the analyses performed by the National Petroleum Agency (ANP) on S10 diesel, the largest nonconformity was the biodiesel content in the diesel. To ensure the quality of S10 diesel, this study proposes a method to determine the biodiesel content and adulteration in diesel, using the mid-infrared spectroscopy technique combined with chemometric methods such as Multivariate Curve Resolution by Alternating Least Squares (MCR-ALS) and Support Vector Regression (SVR). All samples were prepared in the laboratory and the pure diesel was donated by Transpetro. The results of the determination of the methyl palm oil biodiesel content in diesel blends, using MCR-ALS, showed an RMSEC of 0.52%, RMSEP of 0.65% and a correlation coefficient of R^2 of 0.9970. The determination of the methyl biodiesel content of macauba in diesel obtained RMSEC of 0.32%, RMSEP of 0.46% and R^2 of 0.9997. The determination of adulteration of palm oil biodiesel with lubricating oil obtained RMSEC of 0.65%, RMSEP of 0.81% and R^2 of 0.9998. The determination of adulteration of macauba oil biodiesel with residual oil obtained RMSEC of 0.34%, RMSEP of 0.52% and R^2 of 0.9998, all these results demonstrating the high precision and reliability of the models in the identification of content and adulterations using (MCR-ALS). In Support Vector Regression (SVR), the determination of the methyl biodiesel content from palm oil in diesel using SVR obtained RMSEC of 0.11%, RMSEP of 0.15%, RMSECV of 0.31% and R^2 of 0.9998. The determination of the methyl biodiesel content from macaúba in diesel with SVR obtained RMSEC of 0.16%, RMSEP of 0.24%, RMSECV of 0.22% and R^2 of 0.9994. The determination of adulteration of palm oil biodiesel with lubricating oil using SVR obtained RMSEC of 0.12%, RMSEP of 0.58%, RMSECV of 0.29% and R^2 of 0.9965. The determination of adulteration of macauba biodiesel with residual oil and lubricating oil using SVR obtained RMSEC of 0.20%, RMSEP of 0.28%, RMSECV of 0.29% and R^2 of 0.9994. Both models demonstrated good precision and robustness in detecting adulterations.

Keywords: Biofuels. Mid-infrared. Quality control. Multivariate calibration. Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REAÇÃO GLOBAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZADA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	19
FIGURA 2 - PARTICIPAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM 2023	24
FIGURA 3 - (A) PLANTA ADULTA DA PALMEIRA DE DENDÊ, (A) CACHOS DO FRUTO, (C) FRUTO DO DENDÊ.	25
FIGURA 4 - (A) PLANTA ADULTA DA PALMEIRA DE MACAÚBA, (B) CACHOS DO FRUTO, (C) FRUTO DA MACAÚBA.	26
FIGURA 5- FRUTO DA MACAÚBA EM CORTE.....	27
FIGURA 6 - MONITORAMENTO DE QUALIDADE DO BIODIESEL EM SETEMBRO DE 2024. ...	29
FIGURA 7 - PROCESSO DE REFLEXÃO DO ATR HORIZONTAL.....	31
FIGURA 8 - INTERDISCIPLINARIDADE DA QUIMIOMETRIA.....	33
FIGURA 9 - ORGANIZAÇÃO DOS ESPECTROS NA CONSTRUÇÃO DA MATRIZ DE DADOS X ..	34
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO PELO MCR PARA UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES.....	38
FIGURA 11 - PERFIS ANTES (COR CINZA) E APÓS (COR ROSA) A APLICAÇÃO DAS RESTRIÇÕES.	40
FIGURA 12 - RESTRIÇÃO DE CORREÇÃO FEITO PELO TOOLBOX MCR-ALS	42
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DE UM CONJUNTO DE DADOS COM HIPERPLANO DE SEPARAÇÃO ÓTIMA	44
FIGURA 14 - HIPERPLANO DE SEPARAÇÃO E MARGEM.....	45
FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO DE UM PROBLEMA DE CLASSIFICAÇÃO BINÁRIA LINEARMENTE INSEPARÁVEL.	46
FIGURA 16 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE PENALIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE PERDA ϵ -INSENSÍVEL PARA SVM COM KERNEL LINEAR.....	48
FIGURA 17 – ETAPAS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL (ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO).	51
FIGURA 18 - (A) ESPECTRÔMETRO FT-MIR (SHIMADZU, MODELO IRPRESTIGE-21, (B) COMPARTIMENTO DO ACESSÓRIO PORTA AMOSTRA HATR E (C) HATR HORIZONTAL (PIKE TECHNOLOGIES).....	52

FIGURA 19 - ESPECTROS MIR DE DIESEL PURO (AZUL), BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA (VERDE) E BIODIESEL METÍLICO DE DENDÊ (VERMELHO).....	54
FIGURA 20 -ESPECTROS MIR DA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL METÍLICO DE DENDÊ COM DIESEL, COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 1,00 A 30,00% (v/v).....	56
FIGURA 21 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO MCR-ALS PARA: (A) TEOR DE BIODIESEL DE DENDÊ.	56
FIGURA 22 -GRÁFICO DE RESÍDUO ABSOLUTO PARA O MODELO DETERMINANDO O TEOR DO BIODIESEL METÍLICO DE DENDÊ (BMD) NAS MISTURAS COM DIESEL.....	57
FIGURA 23 - ESPECTROS MIR DA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA COM DIESEL, COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 1,00 A 30,00% (v/v).	59
FIGURA 24 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO MCR-ALS PARA: (A) TEOR DE BIODIESEL DE MACAÚBA.	59
FIGURA 25 - GRÁFICO DE RESÍDUO PARA O MODELO DETERMINANDO O TEOR DO BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA (BMM) NAS MISTURAS COM DIESEL.	60
FIGURA 26 - ESPECTROS MIR DAS MISTURAS DE BIODIESEL METÍLICO DE DENDÊ ADULTERADO COM ÓLEO LUBRIFICANTE.....	61
FIGURA 27 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO MCR-ALS PARA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE DENDÊ COM ÓLEO LUBRIFICANTE.....	62
FIGURA 28 - GRÁFICO DE RESÍDUO PARA O MODELO NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE DENDÊ COM ÓLEO LUBRIFICANTE.....	63
FIGURA 29 - ESPECTROS MIR DAS MISTURAS DE BIODIESEL METÍLICO DE MACAÚBA ADULTERADO COM ÓLEO RESIDUAL.....	64
FIGURA 30 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO MCR-ALS PARA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA COM ÓLEO RESIDUAL.....	64
FIGURA 31 - GRÁFICO DE RESÍDUO PARA O MODELO NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA COM ÓLEO RESIDUAL.	65
FIGURA 32 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO SVR EM DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE DENDÊ EM DIESEL.	67
FIGURA 33 - GRÁFICO DE RESÍDUO SVR, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE DENDÊ EM DIESEL.	67

FIGURA 34 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO SVR EM DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE MACAÚBA EM DIESEL.....	68
FIGURA 35 - GRÁFICO DE RESÍDUO SVR, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE MACAÚBA EM DIESEL.....	69
FIGURA 36 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO SVR NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE DENDÊ COM ÓLEO LUBRIFICANTE.	70
FIGURA 37- GRÁFICO DE RESÍDUO SVR, DA ADULTERAÇÃO DO B14 (DIESEL/BIODIESEL DE DENDÊ), COM ÓLEO LUBRIFICANTE.	71
FIGURA 38 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO SVR, DA ADULTERAÇÃO DO B14 (DIESEL/BIODIESEL DE MACAÚBA), COM ÓLEO DE SOJA RESIDUAL.	72
FIGURA 39 - GRÁFICO DE RESÍDUO SVR, DA ADULTERAÇÃO DO B14 (DIESEL/BIODIESEL DE DENDÊ), COM ÓLEO DE SOJA RESIDUAL.	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- TEOR DE ÓLEO NO FRUTO DA MACAÚBA.....	28
TABELA 2 - PARÂMETROS DOS MODELOS MCR-ALS, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DO BIODIESEL METÁLICO DE DENDÊ EM DIESEL.	58
TABELA 3 - PARÂMETROS DOS MODELOS MCR-ALS, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DO BIODIESEL METÁLICO DE MACAÚBA EM DIESEL.....	60
TABELA 4 - PARÂMETROS DOS MODELOS MCR-ALS, NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL DE DENDÊ COM ÓLEO LUBRIFICANTE.....	63
TABELA 5- PARÂMETROS DOS MODELOS MCR-ALS, NA DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO DE MACAÚBA, ADULTERADA COM ÓLEO RESIDUAL.	66
TABELA 6 - PARÂMETROS DOS MODELOS SVR, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE DENDÊ EM DIESEL.	68
TABELA 7 - PARÂMETROS DOS MODELOS SVR, NA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE BIODIESEL DE MACAÚBA EM DIESEL.	69
TABELA 8 - PARÂMETROS DOS MODELOS SVR NA ADULTERAÇÃO DO B14 (BIODIESEL DE DENDÊ/ DIESEL), COM ÓLEO LUBRIFICANTE.....	71
TABELA 9 - PARÂMETROS DOS MODELOS SVR NA ADULTERAÇÃO DO B14 (BIODIESEL DE MACAÚBA/ DIESEL), COM ÓLEO LUBRIFICANTE.	73

LISTA DE ABREVIACÃO

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

ASTM - Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, American Society of Testing and Materials);

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

BMD - Biodiesel Metílico de Dendê;

BMM - Biodiesel Metílico de Macaúba;

EIA - Agência Internacional de Petróleo;

EUA - American Soybean Association;

FT–MIR - Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Mid Infrared);

HATR - Horizontal de Reflectância Total Atenuada

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas;

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;

MAPA - Ministério da Agricultura e Pecuária;

MCR-ALS - Resolução Multivariada de Curvas por Quadrados Mínimos Alternados (do inglês, Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares);

MIR - Infravermelho Médio (do inglês, Mid Infrared);

MME – Ministério de Minas e Energia;

NBR-ABNT Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas;

NIR – Espectroscopia de Infravermelho Próximo (do inglês, Near Infrared Spectroscopy);

PCA - Análise de Componentes Principais (do inglês, Principal Component Analysis);

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;

PROBIODIESEL - Programa Nacional de Biocombustíveis;

RMSE – Erro Quadrático Médio (Root Mean Square Error);

RMSEC - Erro Quadrático Médio de Calibração (do inglês, Root Mean Square Error of Calibration);

RMSECV- Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (do inglês, Root Mean Square Error of Cross-Validation);

RMSEP - Erro Quadrático Médio de Previsão (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction);

LQ – Limite de Quantificação;

LD – Limite de Detecção;

SAF - Secretaria de Agricultura Familiar e Cooperativismo;

SVM – Máquina de Suporte de Vetores (do inglês, Suport Vector Machine);

SVR – Regressão por Vetores de Suporte;

SVD Decomposição por Valor Singular (do inglês, Singular Value Decomposition);

VL - Variável Latente;

PLS - Quadrados Mínimos Parciais;

PMQC - Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis;

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIACÃO.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivos Específicos.....	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1 Biodiesel	18
3.2 Produção do Biodiesel no Brasil.....	19
3.3 Matérias Primas para Produção de Biodiesel.....	21
3.3.1 Dendê.....	23
3.3.2 Macaúba.....	25
3.4 Números de não Conformidade e Normas.....	27
4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (MIR).....	29
4.1 Espectroscopia no Infravermelho.....	29
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR).....	29
4.1.2 Reflexão Total Atenuada.....	30
5 QUIMIOMETRIA.....	31
5.1 Resolução Multivariada de Curvas (MCR).....	34
5.2 Estimativa do posto de uma matriz em MCR.....	35
6 MCR-ALS.....	36
6.1 Estimativas iniciais para otimização.....	36
6.2 Imposição de Restrições.....	38
6.3 MCR-ALS com Restrição de Correlação.....	40
7 MÁQUINA DE VETORES DE SUPORTE (SVM).....	42
7.1 Margem Suave.....	45
7.2 Regressão por vetores de suporte (SVR).....	46
7.3 ϵ -tubo e a função de perda ϵ -insensível.....	47

8	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
8.1	Amostras de Biodieseis e Diesel	48
8.2	Produção do biodiesel de dendê e macaúba	49
8.3	Preparação das misturas biodiesel/diesel	51
8.4	Obtenção dos Espectros Mir	51
8.5	Construção dos Modelos de Calibração Multivariada	52
9	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
9.1	Modelos MCR	53
9.1.1	Determinação de teor Biodiesel de dendê em diesel	54
9.1.2	Determinação de teor Biodiesel de macaúba em diesel	57
9.1.3	Determinação de adulteração do biodiesel de dendê com óleo lubrificante	60
9.1.4	Determinação de adulteração do biodiesel de macaúba com óleo residual	62
9.2	Modelos SVR	64
9.2.1	Determinação de teor Biodiesel de dendê em diesel	65
9.2.2	Determinação de teor Biodiesel de Macaúba em Diesel	67
9.2.3	Determinação de adulteração do biodiesel de dendê com óleo lubrificante	68
9.2.4	Determinação de adulteração do biodiesel de macaúba com óleo residual	71
10	CONCLUSÃO	73
11	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) de 2023, o aumento de 1,10°C na temperatura média global foi provocado principalmente pelo excesso de emissões de CO₂. O dióxido de carbono, um dos gases mais abundantes na atmosfera, é um dos principais responsáveis pelo aquecimento global.

O aquecimento global, vem causando graves alterações em nosso ecossistema. O excesso de dióxido de carbono lançado na atmosfera devido ao aumento do uso de combustíveis derivados do petróleo, é um dos principais causadores deste efeito, o qual apresenta uma forte correlação com o aumento da população mundial, em 2022 um aumento de 8,09 bilhões de pessoas, segundo dados do World Population Prospects 2024 (Affairs, 2024).

Um dos grandes problemas do aumento populacional, é a falta de suprimento como alimentação, água potável e energia elétrica, podendo alcançar todos os países do mundo (Ivanovich *et al.*, 2023). Uma forma de tentar suprir esta demanda, é aumentando a quantidades destes suprimentos. Este aumento tem uma relação direta com o consumo de combustíveis fósseis, segundo a Agência Internacional de Petróleo (EIA, 2019; Corigliano; Algieri, 2024).

Visando amenizar ou até mesmo resolver este problema, buscou-se introduzir na matriz energética, fontes de energia renováveis como biomassa. Estas fontes provêm de recursos naturais considerados inesgotáveis e usados para geração de energia. Elas trazem diversas vantagens em seus usos, pois agredem menos o meio ambiente quando comparadas com fontes convencionais de energia. Também tem abundância na natureza e pode ser encontrada em todas as regiões do país. A biomassa é um tipo de energia renovável que pode ser uma alternativa para substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (Rial, 2024).

A biomassa é constituída pelo material produzido por todos os seres vivos (animais, vegetais, fungos e protistas) em seus diferentes processos, isto é, a matéria orgânica viva. É uma matéria-prima de baixo custo e rápido acesso, que armazena grande quantidade de energia, carbono, oxigênio e hidrogênio. Trata-se de uma das poucas fontes que pode facilitar a produção de energia em grande escala e de forma sustentável apoiando o desenvolvimento da sociedade. Segundo Cortez (2008), há duas razões principais para o aumento do uso da biomassa. A primeira razão é que o uso de

combustíveis fósseis é finito, o que torna necessário buscar novas formas de energia para atender à demanda atualmente suprida pelo petróleo. A dependência desses recursos não renováveis não só contribui para a degradação ambiental, mas também se revela insustentável a longo prazo. A segunda razão trata do iminente impacto causado pelas emissões destas fontes energéticas frente às mudanças climáticas (Assis et al., 2024).

No Brasil, o uso da biomassa como fonte de energia renovável tem diversas aplicações, a exemplo a geração de energia elétrica, a produção de biocombustíveis e o tratamento de resíduos. A utilização da biomassa na produção de biocombustíveis nas últimas duas décadas tem mostrado um grande potencial de crescimento. Isso se deve a várias vantagens em comparação com outros países, como condições climáticas favoráveis, disponibilidade abundante de água e a possibilidade de expandir áreas de plantio sem competir com a agricultura de alimentos (Assis *et al.*, 2024).

A biomassa pode ser encontrada em três fases de agregação, fase sólida, fase líquida e fase gasosa, cada um com suas próprias características e aplicações (Annu. Rep. 2020, 2020). A biomassa Sólida, compreende materiais como madeira, resíduos florestais, palha, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, entre outros, podendo ser utilizada diretamente para gerar calor ou eletricidade. Também pode ser transformada em combustíveis sólidos, como briquetes e carvão vegetal. A biomassa Líquida, refere-se principalmente aos biocombustíveis líquidos obtidos de materiais orgânicos como exemplos incluem etanol, produzido pela fermentação de cana-de-açúcar e milho, e biodiesel, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais. Esses combustíveis são amplamente usados no setor de transporte. Por fim a biomassa Gasosa inclui gases como biogás e gás de síntese (syngas), produzidos através da digestão anaeróbica (Luiz P. R., et al, 2017)

Este trabalho aborda especificamente a biomassa líquida, com foco no biodiesel produzido a partir dos óleos de macaúba e dendê. Essas oleaginosas possuem um grande potencial para a produção de biocombustíveis, não apenas por sua capacidade produtiva, como também por ser encontradas em todo o território nacional (Cherwoo *et al.*, 2023). O biodiesel é semelhante ao diesel em termos de estrutura química, o que facilita a mistura e a combustão em motores projetados para diesel. Hoje essa mistura está em 14% chamada de B14 (Mistura contendo 14% de biodiesel em diesel), sendo atestada a mistura por normas tanto nacionais como internacionais (NBR 15568, ASTM D7371).

As três normas para a quantificação de biodiesel no diesel são: a ABNT NBR 15568 (2008) no Brasil, a ASTM D7371 (2007) nos Estados Unidos e a EN 14078 (2004) na Europa. A norma europeia EN 14078 utiliza espectroscopia no infravermelho médio (MIR) com uma curva de calibração baseada na absorção da vibração da carbonila e ésteres. As normas ASTM D7371 e ABNT NBR 15568 também usam espectroscopia no infravermelho médio, por transmitância ou reflectância total atenuada (ATR), porém usando diferentes curvas de calibração para determinadas faixas de concentração, sendo em alguns casos requerido o uso de solventes (Alves et al, 2013).

A verificação da qualidade dos biocombustíveis é realizada por meio de coletas de amostras em postos de combustíveis, que são enviadas para análise laboratorial. A identificação de eventuais não conformidades no biodiesel é uma etapa essencial para garantir que o produto atenda às especificações técnicas e seja seguro para uso. Para isso, propõe-se o emprego de métodos avançados de análise, como a Resolução Multivariada de Curvas por Quadrados Mínimos Alternados (MCR-ALS) e a Regressão por Vetores de Suporte (SVR). O uso desses métodos quimiométricos representa uma abordagem inovadora e eficaz para garantir a qualidade e conformidade do biodiesel.

Este trabalho propõe o uso da técnica analítica de espectroscopia no infravermelho médio aliada a métodos quimiométrico visando quantificar o teor do biodiesel de dendê e macaúba, em misturas com diesel nas proporções regulamentadas pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), com uma porcentagem de 14% de biodiesel em uma mistura binária (biodiesel/diesel). Nos modelos construídos foi utilizado uma única curva de calibração na faixa de concentração de 1,00 a 30,00%(v/v) de biodiesel na mistura.

Neste sentido, o aumento global das emissões de gases de efeito estufa e a consequente crise climática ressaltam a urgência de encontrar fontes de energia alternativas que sejam sustentáveis e economicamente viáveis. Nesse contexto, o biodiesel emerge como uma solução promissora, especialmente no Brasil, que possui condições climáticas e territoriais favoráveis para a produção de biomassa. No entanto, para que o biodiesel se consolide como uma alternativa competitiva, é fundamental garantir a qualidade do produto e a conformidade com regulamentações nacionais e internacionais. Este trabalho se justifica pela necessidade de desenvolver técnica analítica de espectroscopia no infravermelho médio aliada a métodos quimiométrico analíticos inovadores, que não apenas assegurem a qualidade do biodiesel, mas também ofereçam

maior agilidade e eficiência em análises, contribuindo para o avanço tecnológico e ambiental da matriz energética brasileira. Além disso, ao focar em óleos de macaúba e dendê, este estudo valoriza recursos locais e potencializa o desenvolvimento econômico regional, alinhando-se aos objetivos de sustentabilidade e inclusão social.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver métodos analíticos para determinar o teor de biodiesel metílico proveniente de dendê e macaúba em mistura com diesel, além de identificar possíveis adulterações nas misturas com óleo de soja residual (fritura) e óleo lubrificante automotivo. Para isso, será utilizada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio, combinada com calibração multivariada por MCR-ALS e SVR.

2.1 Objetivos Específicos

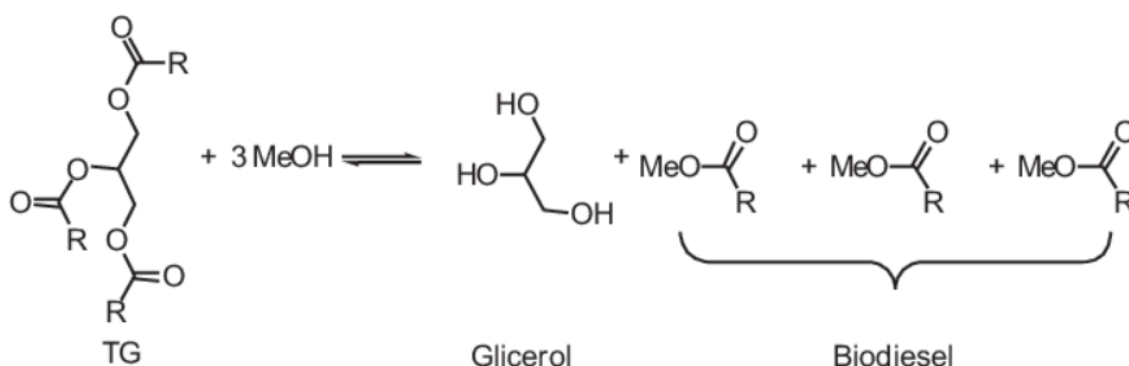
- Preparar amostras de misturas de biodiesel metílico de dendê e macaúba com diesel, na faixa de concentração de 1,00 a 30,00% (v/v), de acordo com as normas regulamentadoras, além de adulterar essas misturas com óleo residual de soja (fritura) e óleo lubrificante automotivo usado, para simular diferentes condições de adulteração;
- Obter os espectros no Infravermelho Médio (MIR) das amostras preparadas, utilizando parâmetros ótimos para assegurar reprodutibilidade e sensibilidade nas medições;
- Desenvolver modelos preditivos usando métodos quimiométrico (MCR-ALS e SVR) para quantificar o teor de biodiesel e identificar adulterações;
- Validar os modelos desenvolvidos quanto à precisão e robustez, visando sua aplicação em análises rápidas e econômicas para garantir a qualidade de combustíveis analisados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

A definição para biodiesel é a de um combustível biodegradável, produzido a partir de fontes naturais e renováveis, capaz de substituir, diretamente ou em mistura, o diesel derivado de petróleo. Eles são ésteres alcoólicos da mistura de ácidos graxos, preparados a partir de óleos vegetais ou gorduras como, sebo de origem animal, óleo de frituras, e muitas outras matrizes com potencial para a produção de biodiesel. A sua produção pode ser feita por vários processos, sendo a transesterificação o método mais conveniente e amplamente utilizado (Brahma *et al.*, 2022). Neste processo, a molécula de triglicerídeos pode reagir com metanol utilizando um catalisador ácido e/ou básico. Esta reação converte os triglicerídeos presentes nessas matérias-primas em ésteres de cadeia aberta, utilizando álcoois e catalisadores básicos. Os álcoois mais usados são os de cadeia curta, como o metanol e o etanol, enquanto os mecanismos de catálise podem ser homogêneos ou heterogêneos (Pydimalla *et al.*, 2023). A reação do triglicerídeos com o álcool de cadeia curta para formação do biodiesel está demonstrada na Figura 1 (Mizik, Gyarmati, 2021).

Figura 1- Reação global de transesterificação utilizada na produção de biodiesel.



(Oliveira, D. M. *et al.*, 2012)

3.2 Produção do biodiesel no Brasil

No Brasil, o início dos estudos relacionados ao uso de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo iniciou-se logo após a Primeira Guerra Mundial, criando o Programa Pro-óleo em meados da década de 70 (Ramos *et al.*, 2017). Este programa é uma iniciativa brasileira voltada para a gestão de resíduos de óleos e gorduras, com foco na proteção ambiental e na promoção de práticas sustentáveis. Tais pesquisas foram realizadas com uma grande variedade de óleos virgens, fazendo testes em caminhões e máquinas agrícolas, ultrapassado a marca de um milhão de quilômetros rodados. Estes estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens como: ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; diluição parcial do combustível no lubrificante; comprometimento da durabilidade do motor e o aumento considerável em seus custos de manutenção. Uma outra proposta foi o uso de ésteres metílicos de óleos vegetais que foram comprovadas por meio da reação de transesterificação, fornecendo um produto de menor viscosidade e melhores propriedades combustíveis, sendo melhor do que os óleos vegetais. Em contrapartida os preços internacionais do petróleo à época não permitiram a implantação desse modelo de energia renovável para o setor de transportes que, diferentemente do Proálcool, também criado mais ou menos na mesma época, não progrediu como inicialmente pretendido pelos criadores (Ramos *et al.*, 2017).

Em 1998 o biodiesel foi reincorporado à política energética nacional a partir de uma série de testes realizados no transporte urbano da cidade de Curitiba com aproximadamente 80 mil litros de ésteres metílicos de óleo de soja (biodiesel), cedidos pela American Soybean Association (EUA) e testados na forma da mistura B20 (20% de biodiesel em diesel urbano), apresentando bons resultados sendo realizado testes em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos no primeiro semestre de 1998. Ao final dos trabalhos, os resultados obtidos demonstraram uma redução de no mínimo 35% na fumaça emitida pelos veículos (Ramos *et al.*, 2017).

A partir dos testes realizados em território nacional e do desenvolvimento que o biodiesel vinha experimentando em países como Áustria, Alemanha e Estados Unidos, o Governo Brasileiro iniciou um novo esforço em torno da utilização de

biodiesel na matriz energética nacional, com um programa intitulado Programa Nacional de Biocombustíveis (PROBIODIESEL, Portaria 702 do MCT de 30 de outubro de 2002, Mignard, 1984).

O PROBIODIESEL facultou o uso de misturas na proporção de até 5% de biodiesel no diesel de petróleo (misturas B5), limitando o uso de biodiesel puro (B100) a situações especiais como a geração de energia elétrica em grupos geradores. Havia na ocasião uma clara tendência de apoio ao desenvolvimento de tecnologia nacional para a produção de ésteres etílicos e à diversificação de matérias-primas para uso industrial; no entanto, o complexo soja figurava como o grande mantenedor do programa, pelo menos até que novas rotas tecnológicas pudessem atingir a maturidade necessária à exploração comercial. O Programa também contava com amplo apoio da sociedade, de pesquisadores especializados em várias etapas da cadeia de produção, de associações de produtores rurais, de fabricantes de motores, do poder público e de usuários finais como operadores de frotas públicas e particulares, dentre outros (Ramos *et al.*, 2017). O uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo no Brasil, foi regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (CNPE, 2005).

O custo de produção do biodiesel representa cerca de 70% do custo de produção do diesel, o que torna necessário algum subsídio, como por exemplo, isenções de impostos e incentivos fiscais para sua produção. Como consequência disso o custo de produção se torna alto deixando de ser vantajoso quando se leva em consideração o custo de produção (MME, 2022a).

É necessário destacar que a redução do biodiesel de 13% para 10% de biodiesel no diesel, se deve a política internacional de Commodities de soja, que provocou uma elevação significativa do preço da soja, aliado à desvalorização cambial, gerando o aumento do preço do biodiesel a patamar muito superior ao preço do diesel obrigando a sua redução (MME, 2021a). Uma outra razão para esta redução, se deve, porque para a produção do biodiesel leva-se em conta três pilares da sustentabilidade: ambiental, social e econômico (MME, 2022b). Através da Resolução nº 16 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a partir de 1º de abril de 2023, a mistura de biodiesel no diesel mudou de 10% para 12%, com a projeção de aumento para os demais anos conforme a resolução, 13%, em 2024, 14% em 2025 com previsão para 15%, em 2026.

Contudo, em março de 2024, foi antecipado o aumento de teor, de 12 para 14% (MME, 2024).

Hoje o diesel B (diesel fóssil com adição de biodiesel) é a principal fonte de energia no País, respondendo, em abril de 2023, por 66,0 bilhões de litros de petróleo, conforme a perspectiva para mercado brasileiro em curto prazo tomando como mês base abril de 2023 (IPE, 2023)

3.3 Matérias-Primas para produção de Biodiesel

O Brasil tem uma variedade de matérias primas para a produção de biodiesel, podendo ser feita desde oleaginosas encontradas em várias regiões do Brasil, a exemplo de soja, dendê, macaúba, mamona e pinhão manso, bem como a produção com gordura animal, como sebo bovino e frango. Esta diversificação de matéria prima de oleaginosa, fez com que o governo criasse um projeto da agricultura familiar gerando empregos e renda, reduzindo disparidades regionais e contribuindo para a economia e melhorias das condições ambientais.

A Agricultura familiar pode desempenhar papel importante nas cadeias de energias renováveis do país. O Governo através do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) em conjunto com a Secretaria de Agricultura Familiar e Cooperativismo (SAF), participa da gestão do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), estimulando a produção do biocombustível, apoiando a participação da agricultura familiar na sua cadeia de produção (LEI 13.576, 2017; PNPB, 2022).

O PNPB é um programa governamental que tem como objetivo a implementação de forma sustentável, tanto na parte técnica como econômica, da produção e uso do biodiesel. Este processo tem enfoque na inclusão produtiva e no desenvolvimento rural sustentável, via geração de emprego e renda.

As principais diretrizes do programa são:

- Implantar um programa sustentável, promovendo a inclusão produtiva da agricultura familiar;
- Garantir preços mínimos, qualidade e suprimento; e

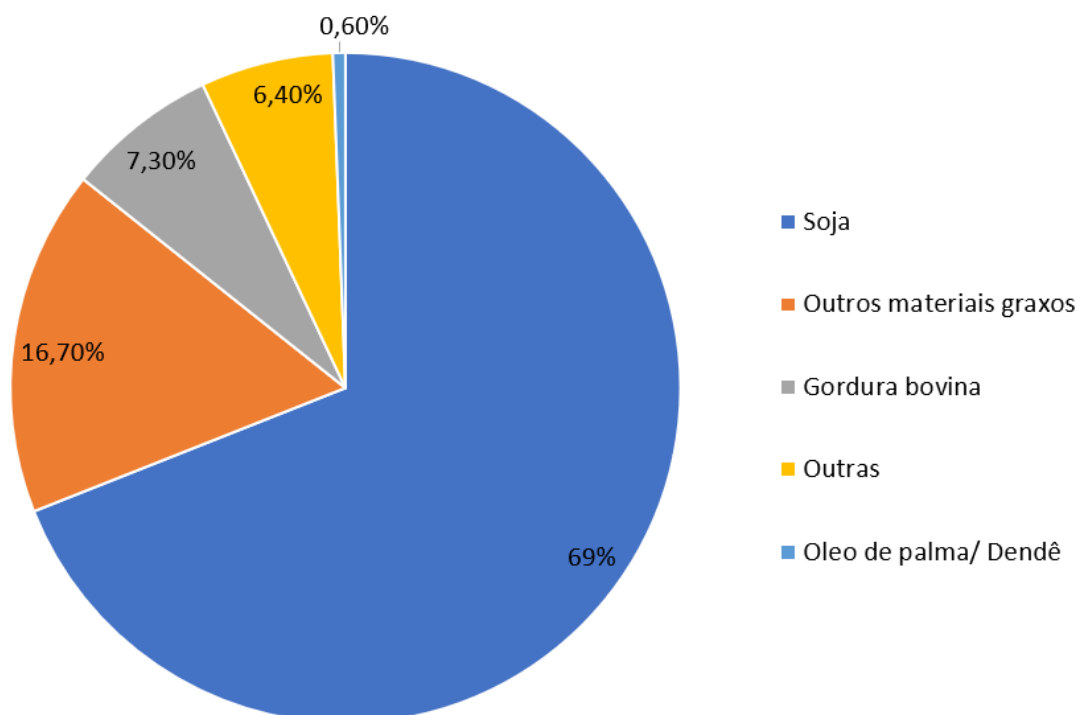
- Produzir o biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, fortalecendo as potencialidades regionais.

O programa é conduzido por uma Comissão Executiva Interministerial (CEIB), que tem como função: elaborar, implementar e monitorar o programa, propor os atos normativos que se fizerem necessários à implantação do programa, assim como analisar, avaliar e propor outras recomendações e ações, diretrizes e políticas públicas. Seguindo em direção ao programa (PNPB), vários estados brasileiros começaram a produzir biodiesel de matérias primas diferentes procurando uma diversificação de regiões produtora de biodiesel com objetivo de diminuição dos impactos de preços por questões geográficas de localização de matérias primas. No Sudeste e centro oeste observou-se uma grande produção de biodiesel de soja, no norte produção de biodiesel de palma africana (dendê) e no nordeste a produção do biodiesel de macaúba e mamona (Petry, 2020).

A produção de biodiesel em outubro de 2024 foi de 847 mil metros cúbicos. O óleo de soja foi a principal matéria-prima, representando 69,00% da produção total. Em seguida, outros materiais graxos constituíram 16,70%, enquanto o sebo bovino ficou em terceiro lugar com 7,30%. Outras matérias-primas somaram 6,40% da produção, e por último, o óleo de palma (Dendê) contribuindo com 0,60%. Para diversificar as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel e, simultaneamente, reduzir os custos associados ao transporte de longas distâncias, buscou-se utilizar matérias-primas locais. A exemplo a produção de biodiesel de macaúba nas regiões Nordeste e Sudeste, e a produção de biodiesel de dendê nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

É importante destacar que a produção de biodiesel a partir de outras oleaginosas como uma alternativa para a substituição da soja, alternativas à soja possui um enorme potencial de crescimento a ser explorado e desenvolvido. Uma das principais vantagens é que essas oleaginosas não competem com a alimentação humana, o que ajuda a reduzir o custo do biodiesel.

Figura 2 - Participação de matérias-primas para a produção de biodiesel em 2023



Fonte: (ANP, 2024)

3.3.1 Dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq*), tem uma boa capacidade de adaptação que contribuiu para a dispersão desta cultura em outras partes do mundo, passando a integrar a flora local tanto através da formação dos dendezaís subespontâneos quanto na forma de exploração comercial. É cultivado principalmente na Ásia, na África e nas Américas Central e do Sul (Ramalho Filho *et.al.*, 2010).

O cultivo do dendê começou no Brasil por volta do século XVII. O dendê foi trazido do continente Africano pelos escravos e desembarcando no estado da Bahia, onde encontrou no Recôncavo Baiano plenas condições climáticas e de solo para o seu desenvolvimento, dando origem aos seus dendezaís (Santos, 2010). Por várias razões, o óleo de dendê tem despertado o interesse de cientistas, especialistas e empresas do setor privado para a produção de biocombustíveis nas regiões tropicais. Dentre estas razões, se destaca, a maior produtividade, alcançando, nos grandes centros produtores uma

produção de até 7 toneladas por hectare de óleo. Sua condição de planta perene com produção distribuída durante o ano, lhe confere peculiaridades de grande importância econômica e social. Os gastos com sua implantação são altamente amortizados e compensados por suas inúmeras colheitas. A sua manutenção é consideravelmente barata e a mão-de-obra pode ser ocupada ininterruptamente, durante o ano (Muller *et al.*, 2006). Na Figura 3 pode-se visualizar as fotos da planta, cachos e frutos de dendê.

Figura 3 - (a) Planta adulta da palmeira de dendê, (b) Cachos do fruto, (c) Fruto do dendê.

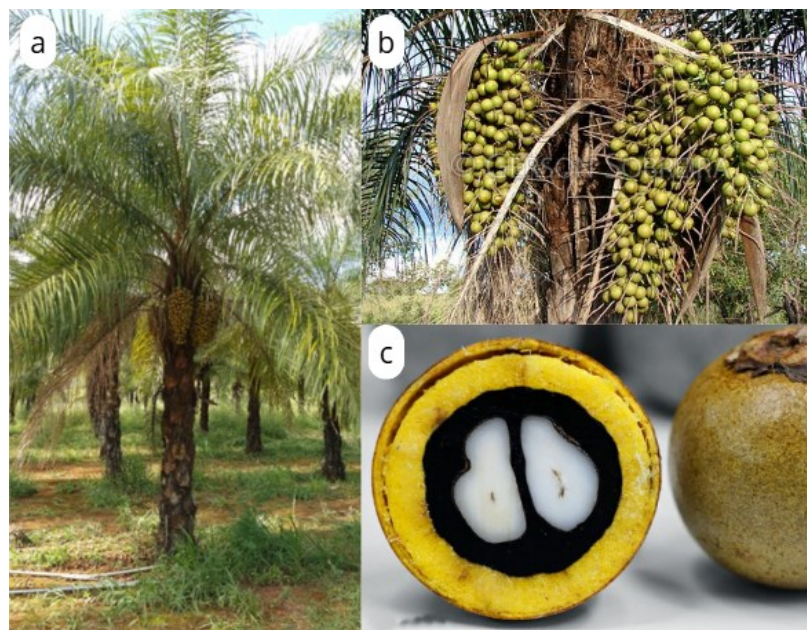


Fonte: Internet

3.3.2 Macaúba

A macaúba é uma palmeira de nome científico (*Acrocomia Aculeata*), pertencente à família Arecaceae. É uma planta rústica nativa, muito comum em grande parte do Brasil. Pode chegar a 25 metros de altura e possui espinhos longos e pontiagudos na base de suas folhas ou ao longo do caule, suas flores se agrupam em 25 cachos (Alves *et al.*, 2022). Na Figura 4 pode-se visualizar as fotos da planta, cachos e frutos da macaúba.

Figura 4 - (a) Planta adulta da palmeira de macaúba, (b) Cachos do fruto, (c) Fruto da macaúba.



Fonte: Internet

Podem ser encontradas em quase todas as regiões do território brasileiro, sendo que sua área de ocorrência estende-se desde os Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, passando por Minas Gerais e por todo o centro-oeste, nordeste e norte do Brasil. Encontrada em áreas de vegetação aberta com alta incidência solar, sendo nativa das savanas, cerrados e florestas abertas (Amaral, 2007). A macaúba adapta-se facilmente ao clima e a diversos tipos de solo. É uma planta perene que dura até cem anos e necessita de pouca água para sua sobrevivência (Barros D., 2021), tendo grande facilidade de nascerem próximo a córregos, riachos intermitentes e micros sítios que recebem água de drenagem. Também pode ser encontrada em ambientes diversos como margens de rodovias, em consórcio com culturas anuais, como milho e feijão, dentre outras, e com cultivos perenes como pastagens, e em áreas degradadas ou em processo de recuperação (Mota *et al.*, 2011).

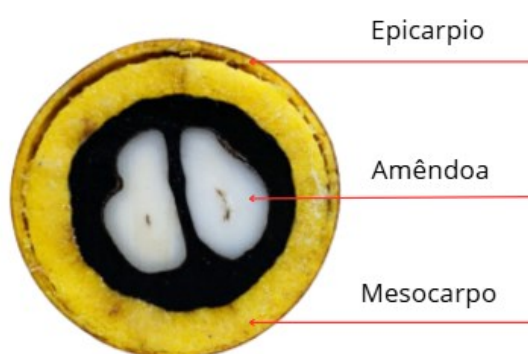
A macaúba é uma oleaginosa com significativo potencial para a produção de óleo e não explorada para fins alimentícios, com capacidade de produção de 6,2 ton/ha (Karmakar, Halder, 2019). Ela se destaca frente a outras oleaginosas devido ao seu grande potencial na produção de óleo, podendo chegar até seis vezes mais que a soja. Facilmente adaptável e já muito conhecida por agricultores.

O fruto é composto por epicarpo, mesocarpo e amêndoas, cada um produzindo óleos de diferentes qualidades. O epicarpo é a parte escura e amarelada que, quando o fruto está maduro, se rompe facilmente e contém uma porcentagem de óleo entre 9,8% e 10,9%. O mesocarpo, a parte mais amarelados do fruto, contém a polpa fibrosa e comestível, que produz uma quantidade maior de óleo, chegando a cerca de 70%. As amêndoas, por sua vez, têm uma porcentagem de óleo que varia entre 46% e 58%. (Igor L Felipe. *et al.* , 2024).

melhorar este texto "A macaúba é utilizada na alimentação animal e na indústria de produtos manufaturados, como fármacos, cosméticos, resinas, lubrificantes, entre outros. O endocarpo pode ser utilizado na produção de carvão e geração de energia. Há ainda imensos benefícios ambientais, como sequestro de carbono e recuperação de áreas degradadas. Figura 5, mostra o fruto da macaúba, mostra a distribuição de porcentagem de óleo no fruto da macaúba "

A macaúba é utilizada na alimentação animal e na indústria de produtos manufaturados, como fármacos, cosméticos, resinas, lubrificantes, entre outros. O endocarpo pode ser utilizado na produção de carvão e geração de energia. Além disso, há imensos benefícios ambientais associados à macaúba, como o sequestro de carbono e a recuperação de áreas degradadas. A Figura 5 mostra o fruto da macaúba, enquanto a Tabela 1 apresenta a distribuição da porcentagem de óleo nas diferentes partes do fruto.(Mota *et al.*, 2011).

Figura 5- Fruto da Macaúba em corte.



Fonte: Internet

Tabela 1- Teor de óleo no fruto da macaúba.

Partes do fruto da Macaúba	Óleo na base seca (%)	
	A	B
Epicarpo	9,8	10,9
Mesocarpo	69,9	69,6
Amêndoa	58	46,6

Fonte: (A) CETEC (1983) e (B) Wanderck e Justo (1988)

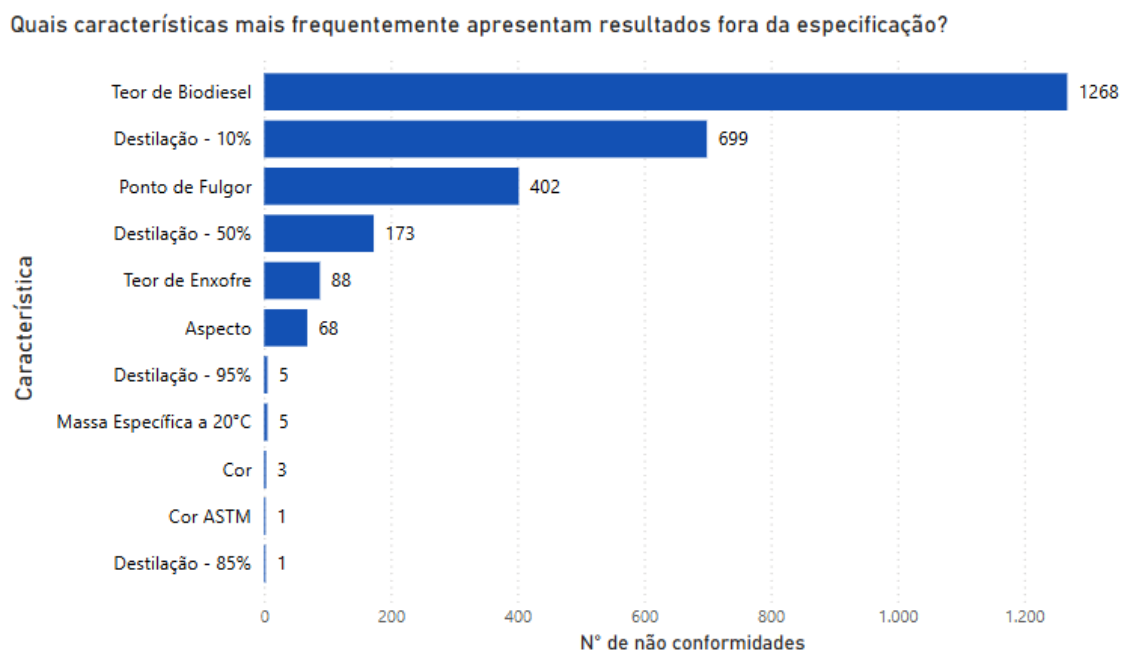
A escolha dessas oleaginosas para a produção de biodiesel neste trabalho está diretamente relacionada à ampla diversidade de matérias-primas disponíveis em todo o território nacional. Consequentemente, sendo possível realizar a colheita das oleaginosas, a extração do óleo e a produção de biodiesel na mesma região. Como resultado desta diversidade de matéria prima tem a redução de preço do produto, se tornando competitivo em todo território nacional.

3.4 Números de não conformidade e normas

O Biodiesel tem uma característica parecida com o diesel tornando-se possível fazer uma mistura diesel/biodiesel, conhecida como BX, onde X representa a porcentagem volumétrica da mistura do biodiesel no diesel.

Para garantir a qualidade desta mistura, foi criado o programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), mantendo a qualidade do suprimento de combustíveis ao mercado nacional (ANP, 2023). O PMQC acompanha os indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil com a finalidade de identificar a existência de produtos que não atendem às especificações técnicas determinadas pela Agência. Dentre as características do biodiesel analisadas pela ANP, no período de janeiro a outubro de 2024 podemos destacar o teor de biodiesel que é a maior não conformidade dentre todas as características analisadas com o número de 1268 não conformidade como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Monitoramento de qualidade do biodiesel em setembro de 2024.



Fonte: (ANP, 2024)

Os métodos utilizados em laboratórios credenciados para atestar a qualidade destes combustíveis, demandam tempo e tem custos consideráveis. Assim, a busca por novos métodos de baixo custo, que sejam capazes de quantificar de forma precisa o teor de biodiesel na mistura binária com diesel em concentrações que podem variar de 1,00 a 30,00 % (v/v), bem como adulterações, é desejada por indústrias e órgãos fiscalizadores.

A quantificação de biodiesel no diesel é realizada com base em três normas, uma nacional e outras duas internacionais sendo elas: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15568 (2008), Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) D7371 (2007) (do inglês, American Society for Testing and Materials) e Norma Europeia EN 14078 (2004) (do inglês, European Standard).

A norma Europeia EN 14078, usa a Espectroscopia na região do Infravermelho Médio (MIR), este método baseia na obtenção de uma curva de calibração univariada e emprega o sinal de absorção associado à vibração de estiramento da carbonila ($C=O$) presente nos ésteres ($\sim 1745\text{ cm}^{-1}$). Já a norma ASTM D7371 e ABNT NBR15568 utiliza a Espectroscopia no Infravermelho Médio, através de medições de transmitância ou

Reflectância Total Atenuada (ATR) aliada ao método quimiométrico por Quadrados Mínimos Parciais (PLS). A norma ASTM trabalha com o desenvolvimento de três curvas de calibração dependendo da faixa de concentração, ou seja, 0-10,00% (v/v), 10,00-30,00% (v/v) e 30,00-100,00% (v/v). A norma ABNT NBR15568 descreve o desenvolvimento de duas curvas de calibração, uma com intervalo de 0-8,00% (v/v) e outra com intervalo de 8,00-30,00% (v/v). Para esses modelos, o Erros Quadráticos Médio de Previsão (RMSEP), que serve para medir a exatidão da previsão do modelo construído, não pode ser maior que 0,10% (v/v) e 1,00% (v/v), respectivamente. Além disso, devem ser selecionadas as regiões do espectro características das ligações C-O ($1100-1200\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($1735-1750\text{ cm}^{-1}$) presente nos ésteres (ABNT, 2008).

4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR)

4.1 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica versátil e rápida sendo utilizada na identificação, caracterização e quantificação de diversos compostos moleculares. Sua aplicação está definida de acordo com a região espectral a ser analisada. Comumente é a região mais amplamente utilizada a região do infravermelho médio. Até o começo da década de 1990, essas aplicações eram predominantemente qualitativas e univariada, limitadas à identificação de compostos orgânicos e a atribuições espectrais. (Brudzewski et al, 2006), No entanto, o uso quantitativo desta técnica teve um grande avanço com o desenvolvimento da análise multivariada e da Quimiometria, aliado ao desenvolvimento da instrumentação analítica, principalmente com a difusão do uso de acessórios de reflectância total atenuada (ATR), que permitiram uma maior versatilidade na análise de amostras sólidas e líquidas (Pasquini, 2003).

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR)

A Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) está nas transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas. A região de $4.000\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$, é considerada a mais importante para a caracterização de compostos orgânicos (Barbosa, 2007). Com o

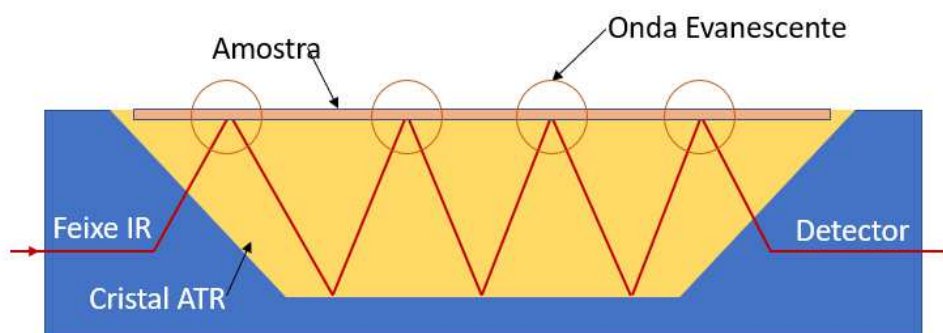
avanço tecnológico criou-se equipamentos de análises mais baratos, portátil e de fácil manuseio, e como consequência deste avanço, o tempo necessário para a caracterização estrutural de um composto foi reduzido possibilitando uma resposta rápida e até mesmo uma análise “*in situ*”. A análise de dados dos espectros de infravermelho médio baseia-se na análise das bandas atribuídas a grupos funcionais mais prováveis. Em seguida, compara-se o espectro da amostra desconhecida com espectros de compostos puros que possuam todos os grupos identificados na etapa anterior. Uma região de extrema importância é a região de impressão digital (*fingerprint*), entre 1200 e 600 cm^{-1} .

Existem quatro tipos de reflexão da radiação no infravermelho: reflexão especular; reflexão interna; reflexão difusa e reflexão total. Destes, vamos comentar apenas o último que foi o utilizado no trabalho (Skoog, D. A., James, H. F., Nieman, T. A. , 2009).

4.1.2 Reflexão Total Atenuada

Durante o processo de reflexão, o feixe penetra na superfície no meio menos denso antes de ser refletido. A radiação penetrante na amostra é denominada de onda evanescente. Nos comprimentos de onda onde o meio menos denso absorve essa radiação, o feixe é atenuado. Esse processo é conhecido como - Horizontal de Reflectância Total Atenuada (HATR) (Riddell *et al.*, 2024). Esta técnica apresenta grande versatilidade na análise de amostras sólidas e líquidas. Este tipo de reflexão baseia-se na passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso (Cristal ATR) para outro meio menos denso (Amostra) como podem ver representado na Figura 7.

Figura 7 - Processo de reflexão do ATR Horizontal.



Fonte: O autor

A profundidade de penetração do feixe na amostra é tipicamente entre 0,5 e 2 micrômetros, sendo que o valor exato desta inserção é determinado pelo comprimento de onda da luz, do ângulo de incidência, dos índices de refração para o cristal ATR e o tipo de material analisado (Skoog, D. A., James, H. F., Nieman, T. A. , 2009). O número de reflexões pode ser variado, quando há uma mudança do ângulo de incidência. O feixe é então coletado por um detector ao sair do cristal (Perkin Elmer, 2007). O uso do acessório ATR passou a ser possível na maioria dos espectrômetros infravermelho modernos, graças a uma adaptação com o acessório ATR. Devido a isso, as análises podem ser feitas de forma mais rápidas e direta pois geralmente não requer preparo de amostras.

5 QUIMIOMETRIA

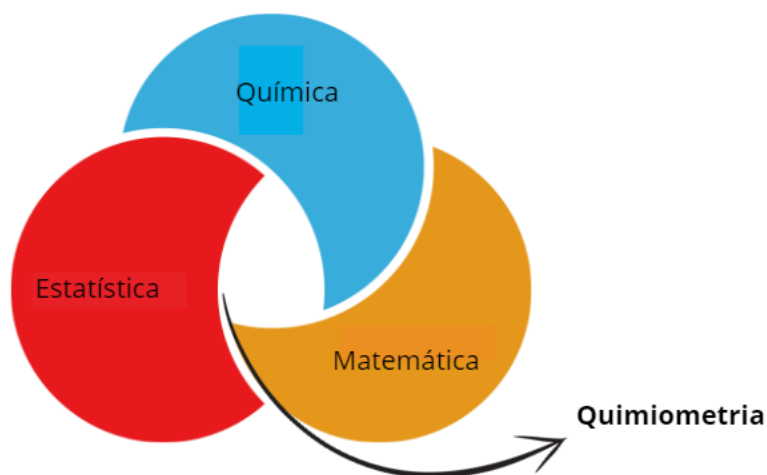
A Quimiometria pode ser definida como uma área que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos de forma a extrair uma maior quantidade de informações das amostras analisadas com o objetivo de ter melhores resultados analíticos. Ela combina princípios químicos e métodos matemáticos e estatísticos para a análise de dados e a resolução de problemas complexos em química. Seu principal objetivo é extrair o máximo de informação útil de dados químicos, permitindo a otimização de processos, a interpretação de resultados e a modelagem de sistemas químicos (MASSART *et al.*, 1998).

Na prática, a Quimiometria é amplamente utilizada em diversas áreas, como análise de alimentos, controle de qualidade, desenvolvimento de novos materiais, química ambiental e farmacêutica, estudos de cinética e equilíbrio químico em físico-química, estudos de reações e estruturas de compostos em química orgânica, estudos de relação estrutura-atividade em química teórica, e outras técnicas analíticas, com maior destaque para as técnicas de espectroscopia molecular. Através de métodos como análise multivariada, calibração multivariada e planejamento de experimentos, a Quimiometria consegue analisar grandes conjuntos de dados, identificar padrões e relações entre variáveis, e construir modelos preditivos que facilitam a tomada de decisões (Riu, Giussani, 2024).

A Quimiometria possui uma natureza interdisciplinar como podemos ver na Figura 8. Os métodos multivariados trouxeram um grande avanço para a área de química analítica tanto qualitativa quanto quantitativa, fazendo com que seja possível estimar uma

propriedade de interesse a partir de várias medições. Os espectros de infravermelho é uma medição que pode relacionar a intensidade do sinal com a concentração do analito trazendo uma vantagem por estes espectros serem obtidos por procedimentos analíticos com resultados mais rápidos, utilizando uma pequena quantidade de amostras. (MASSART *et al.*, 1998).

Figura 8 - Interdisciplinaridade da Quimiometria.



Fonte: O autor

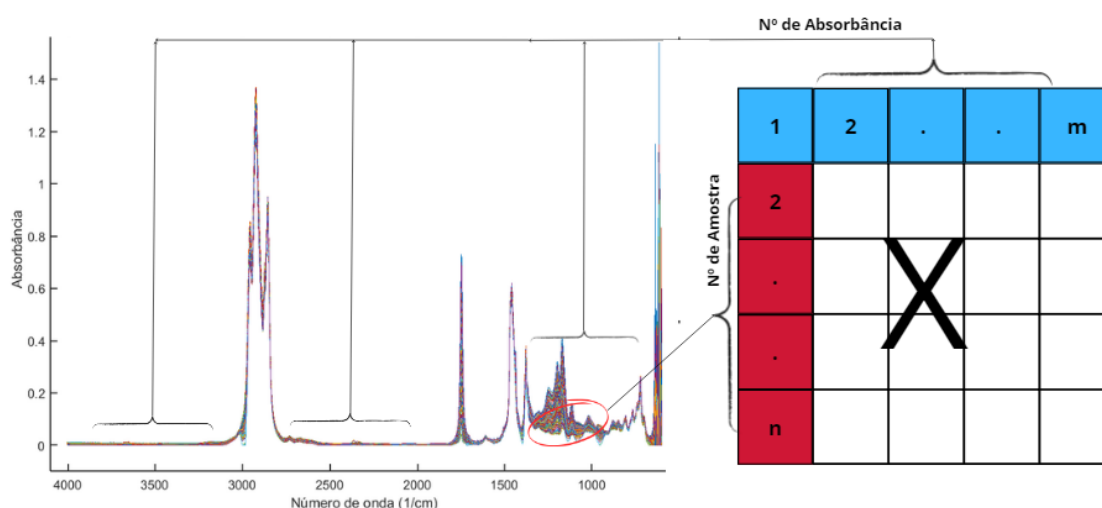
Esses métodos estão sendo amplamente utilizados na indústria e em centros de pesquisa acadêmica. Eles permitem a análise simultânea de várias medidas relacionadas a cada indivíduo ou objeto sob investigação. Essa capacidade de realizar múltiplas análises de forma integrada é conhecida como análise multivariada. (Joseph F. Hair, *et al.*, 2005). Do resultado desta análise, criam-se algoritmos por meio da Quimiometria e ferramentas específicas para a identificação de porcentagem de um determinado elemento, bem como quantificar este elemento em determinadas amostras.

A construção de um modelo de calibração multivariada utiliza mais de uma resposta instrumental, relacionando-as com a propriedade de interesse. Esses métodos permitem a análise mesmo na presença de interferentes, desde que tais interferentes estejam presentes nas amostras usadas para o desenvolvimento do modelo (Ferreira, 2015). Essa característica se torna uma vantagem em comparação com os métodos univariados, que só podem ser aplicados quando há uma absorvância em um comprimento

de onda sem sobreposição espectral de interferentes. Além disso, os métodos multivariados possibilitam determinações simultâneas e análises mesmo em condições de baixa resolução, o que os torna uma alternativa eficiente quando os métodos univariados não são aplicáveis (MASSART *et al.*, 1998).

Na análise quimiométrica a resposta instrumental é representada na forma de matriz, enquanto a propriedade de interesse, determinada por um método padrão, é representada por um vetor. A Figura 9, mostra a organização dos espectros na construção da matriz de dados **X** de dimensão $m \times n$, ou seja, m objetos (espectros) e n variáveis (números de onda), pode ser construída a partir de um vetor de respostas instrumentais.

Figura 9 - Organização dos espectros na construção da matriz de dados **X**.



Fonte: O autor

A construção do modelo multivariado é dividida em duas etapas: A primeira etapa é a modelagem, em que se estabelece uma relação matemática entre a Matriz **X** e o vetor **y**, a segunda etapa é a validação destes dados, que consiste em verificar se o modelo é ou não realístico quando comparar o valor real com o valor encontrado pelo algoritmo do modelo. Quando um método é proposto, existe a necessidade de averiguar se ele é adequado para as condições nas quais será aplicado, com o objetivo de assegurar a confiabilidade dos resultados (Castro F. C., 2015).

Este trabalho visa desenvolver modelos de calibração multivariada MCR-ALS (Resolução Multivariada de Curvas por Quadrados Mínimos Alternados) e SVR (Regressão por Vetores de Suporte).

5.1 Resolução Multivariada de Curvas (MCR)

A Resolução Multivariada de Curvas (MCR) é um método quimiométrico que faz parte da família dos métodos de análise de fatores (FA, do inglês Factor Analysis). Seus principais objetivos são o isolamento e resolução para informações qualitativas e a quantificação das fontes de variação em um determinado conjunto de dados. Em outras palavras, o MCR recupera informações misturadas não seletivas provenientes de um instrumento (**D**) em contribuições reais dos componentes puros no sistema (representados pelos perfis de concentração do elemento ao qual tem sido lido em (**C**) e perfis espectrais dos mesmos em (**S^T**) (Jaumot *et al.*, 2005). É importante destacar que para estes métodos nenhuma hipótese sobre a contribuição dos diferentes fatores na resposta global é necessária. O MCR permite extrair o perfil puro de cada constituinte presente na amostra desconhecida (Câmara *et al.*, 2023).

Para que o método MCR possa ser aplicado, duas condições fundamentais devem ser anteriormente verificadas. A primeira delas é se o sinal analítico obedece a uma relação semelhante à lei de Beer-Lambert, ou seja, se os dados têm uma relação linear com a concentração. A segunda é a análise do posto (do inglês, *rank*) da matriz (Jaumot *et al.*, 2005).

O posto ou característica de uma matriz é o número de linhas não-nulas da matriz em causa, quando escrita na forma escalonada por linhas. Equivalentemente, corresponde ao número de linhas ou colunas linearmente independentes da matriz. Ele deve ser igual ao número de espécies que produzem sinal analítico presentes nas misturas. Este número corresponde ao número de linhas ou colunas linearmente independentes, sendo que o número de vetores que não podem ser escritos como uma combinação linear dos outros. Um exemplo de um posto de uma matriz de dados dentro de um estudo espectrofotométrico da cinética de uma reação vai ser igual ao número de espécies espectrometricamente ativas (Março *et al.*, 2014a). Já o posto de uma matriz bidimensional de espectros de massas será igual ao número de espectros diferentes gerados a partir dos fragmentos iniciais. Se uma espécie produz 10 espectros diferentes o

posto será igual a 10. Porém, quando se analisado um conjunto de amostras de composição complexa, o posto pode ser igual ou menor ao número de espécies químicas presentes no sistema e, para estes casos, métodos que permitam uma estimativa do posto são requeridos (Valderrama *et al.*, 2009a).

5.2 Estimativa do posto de uma matriz em MCR

O posto de uma matriz de dados pode ser estimado por meio de ferramentas de análise exploratória não supervisionada. Para dados primeira ordem (nos quais se tem um vetor de resposta instrumental por amostra organizados no formato de uma matriz) a estimativa do posto pode ser realizada por meio da percentagem de variância explicada por Decomposição em Valores Singulares (SVD, do inglês Singular Values Decomposition) ou Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis) (Jaumot J. *et al.*, 2015). O resultado é um gráfico que se refere à importância das variáveis, chamado de gráfico dos pesos do PCA ou também pode ser suficientemente informativo: se o gráfico de uma componente principal (PC, do inglês main component) em função das variáveis (comprimento de onda, por exemplo) não mostrarem apenas ruído, aquela PC pode ser considerada relevante para o posto da matriz em questão (Março *et al.*, 2014a).

A natureza dos dados muitas vezes gera espectros ruidosos, dificultando a determinação do posto de uma matriz composta por este tipo de informação espectral. Devido esta dificuldade da estimativa do posto da matriz a partir da decomposição em valores singulares (SVD) (Nascimento Neto *et al.*, 2021), é necessário distinguir entre as componentes significativas, ou seja, os autovetores com grande variância e aqueles correspondentes ao ruído. Esta diferenciação é feita por meio de uma matriz de dados considerada de posto completo se o posto estimado for igual ao número de espécies químicas presentes, considerando-se este número conhecido. Além disso, existem diversas situações experimentais em que a matriz pode ter deficiência de posto (Jaumot *et al.*, 2005). Isso significa que este posto estimado é diferente do número de espécies químicas presentes. Este seria o caso de um processo em que vários compostos têm sinais colineares ou perfis de concentração idênticos, como é o caso, por exemplo, de espécies em co-eluição, que dificilmente podem ser diferenciadas. Outras dificuldades podem

destacar como por exemplo, a deficiência de posto pode ser causada por problemas de linha de base quando os dados são centrados na média (Jaumot J. *et al.*, 2015)

6 RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS POR QUADRADOS MÍNIMOS ALTERNADOS (MCR-ALS).

É por definição, um modelo-flexível, cujo foco está na descrição da evolução das medidas experimentais de multicomponentes a partir das contribuições dos seus componentes puros. Estes modelos têm como base uma família de métodos computacionais e estatísticos para o isolamento de fontes de variação em conjuntos de dados experimentais. Assim, desde que seja possível estimar previamente os perfis de concentração e/ou o sinal analítico como descrito no tópico seguinte, apenas a matriz **D** das medidas é necessária para executar a análise. Esta informação prévia pode servir de orientação no processo de resolução e melhorar significativamente os resultados finais obtido (Março *et al.*, 2014a).

O cálculo realizado pelo MCR-ALS utiliza quadrados mínimos alternados (ALS) para buscar o resultado que apresenta o melhor ajuste. Esse processo, chamado de “otimização”, permite recuperar perfis de concentrações individuais e sinais de espectros de espécies que melhor explicam a variância dos dados observados (Furtado, 2017).

6.1 Estimativas iniciais para otimização

Para que o processo de otimização seja realizado é necessário o conhecimento dos sinais como exemplo, os espectros do infravermelho médio ou das concentrações dos componentes puros presentes na matriz de dados. Porém como essas informações nem sempre estão disponíveis pode-se fazer uma estimativa a partir das informações disponíveis (Março *et al.*, 2014a).

Este processo de estimar, pode ser feito por meio de Análise de Fatores Evolucionários chamado de EFA (Evolving Factor Analysis) e métodos baseados na aproximação da variável pura denominada PURE (De Juan *et al.*, 2009). O PURE seleciona as colunas com as variáveis mais puras de acordo com o número de fatores que se acredita existirem na amostra, e tem como base o método SIMPLISMA (SIMPLE-to-

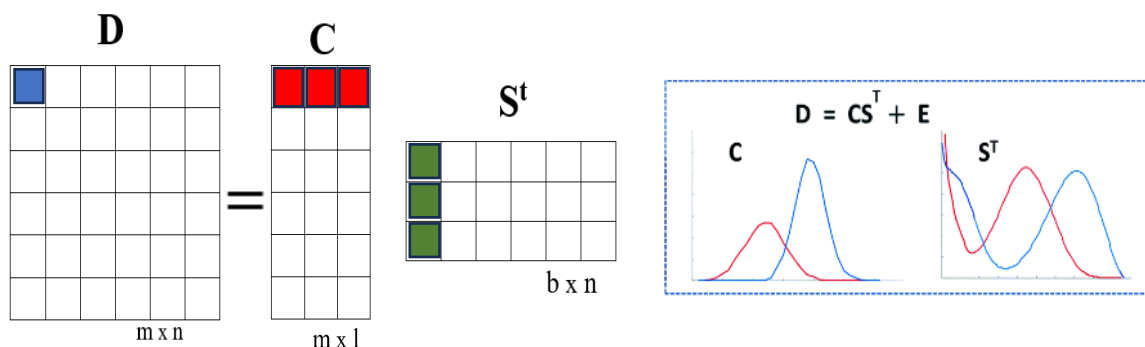
use InteractiveS Mixture Analysis). Tanto o EFA quanto o PURE são aproximações iterativas cujos processos são realizados por ALS, nos quais primeiro se realizam as estimativas iniciais em uma das duas ordens (por exemplo, tempo ou perfil espectral) e em seguida calcula-se a combinação dos perfis em duas ordens que melhor descrevam a variância dos dados.

O modelo MCR-ALS utiliza o processo de decompor uma matriz de dados bidirecional $\mathbf{D}$ ($m \times n$) em duas matrizes $\mathbf{C}$ ($m \times l$) e $\mathbf{S}^T$ ($l \times n$), contendo respectivamente perfis de concentração puros e espectros puros das espécies k da mistura desconhecida, de acordo com a Equação 1 (Ruckebusch, 2013).

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1}$$

onde $\mathbf{E}$ ($m \times n$) é a matriz de erro, contendo a variação residual dos dados. O objetivo analítico do MCR é identificar as principais fontes de variação, os componentes e perfis que contribuem para a medição bruta, usando um modelo aditivo de contribuições lineares. Na espectroscopia, por exemplo, o modelo bilinear fornece informações simplificadas e interpretáveis dos dados do processo, sob a premissa de que a lei de Beer multicomponente é válida. Os componentes são representados por pares de vetores compostas por um perfil de concentração na direção do processo e, um espectro puro na direção da resposta multivariada. Pode ser observada na Figura 10, a decomposição da matriz, onde para cada elemento da matriz ($\mathbf{D}$) existe um produto correspondente entre um vetor linha da matriz ($\mathbf{C}$) e um vetor coluna matriz ($\mathbf{S}^t$) (Santana *et al.*, 2021).

Figura 10 - Representação da decomposição pelo MCR para um sistema de dois componentes



Fonte: adaptado (De Juan; Jaumot; Tauler, 2014)

O MCR-ALS utiliza a resolução iterativa conforme mostra a Equação 4, sendo necessário estimar o posto (*rank*) da matriz de dados, ou seja, do número de componentes presentes na mistura e que produzem o sinal analítico. No caso de dados matriciais, o posto corresponde aos números de linhas linearmente independentes que compõe a matriz de dados. O número de componentes é estimado com base no conhecimento do sistema em estudo ou a partir dos resultados da decomposição em valores singulares da matriz de dados SVD (*Singular Value Decomposition*). Quando se faz uma estimando por SVD, o número de espécies é aproximado para o número de valores singulares, que estão acima do valor singular correspondente ao nível do ruído instrumental dos dados (Março *et al.*, 2014a).

Para o início do processo de otimização de matrizes (**C**) e (**S**^t), faz-se necessário o conhecimento inicial dos sinais ou das concentrações dos componentes puros presentes na amostra. Porém, nem sempre esta informação está disponível e, portanto, deve-se recorrer a métodos apropriados para tal técnica. Entre os métodos destinados para esta finalidade pode-se destacar os métodos, de Análise de Fatores Evolucionários (EFA do inglês, Evolving Factor Analysis) e a aproximação da variável pura (do inglês, PURE) (Jaumot *et al.*, 2005).

Para tentar diminuir a ambiguidade rotacional que é considerada uma das principais causas de soluções incorretas obtidas por MCR-ALS ou até suprir estes problemas de “restrições” são impostas condições matemáticas ao algoritmo. (Ravazzi, 2019).

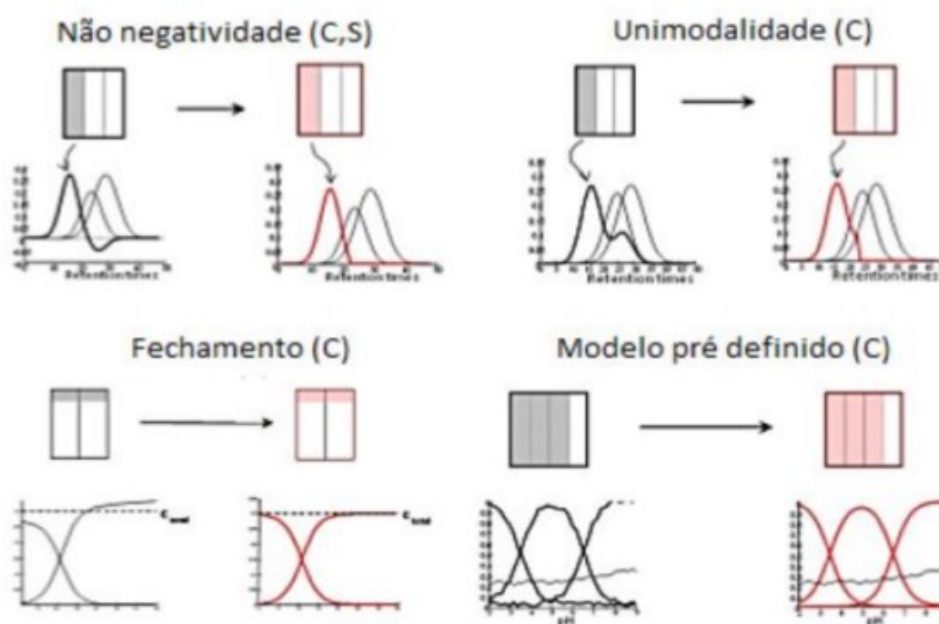
6.2 Imposição de Restrições

Na ambiguidade rotacional, pode-se obter a mesma solução otimizada na descrição do conjunto de dados **D** usando os conjuntos de perfis (**C** e **S**) com formas diferentes dos verdadeiros (**C** e **S**) (Março *et al.*, 2014a). Desta maneira, é possível impor restrições ao sistema baseado em conhecimentos prévios ou em critérios que garantirão um resultado correto. Assim, as restrições são a não negatividade, a unimodalidade, a seletividade ou posto local em um sistema fechado ou balanço de massa, podendo ser

aplicadas e auxiliam o algoritmo ALS a encontrar uma solução matemática que facilite a interpretação dos problemas (Cordeiro Dantas *et al.*, 2017).

A Figura 11, mostra os perfis espectrais com uma forma modificada pela ação das restrições. Quanto mais difícil é a modificação, mais o perfil se distancia da forma que ele tem na realidade. Quando as correções por restrições são muito abruptas, podem aparecer diferenças no processo de otimização e o efeito da restrição pode não ser tão positivo quanto se espera. A implementação das restrições deve incorporar uma forma harmoniosa para modificar a forma do perfil e permitir certa flexibilidade no preenchimento das condições para levar em consideração o ruído experimental ou para efeitos instrumentais nas medidas (Cordeiro Dantas *et al.*, 2017). Um bom ajuste tem sido alcançado pela implementação de diferentes níveis de tolerância e aplicação de funções de penalidade. No entanto, aproximações clássicas de substituição que também permitem níveis variáveis de tolerância são interessantes pela sua tendência em permitir maior flexibilidade na combinação das restrições aplicadas e na escolha dos perfis ou direções a serem consideradas. A sua aplicação em sistemas que obedecem às restrições impostas também leva a um melhor ajuste quando a convergência é alcançada (Jaumot *et al.*, 2005).

Figura 11 - Perfis antes (cor cinza) e após (cor rosa) a aplicação das restrições.



Fonte: (Março *et al.*, 2014b)

A não-negatividade pode ser aplicada, tanto nas concentrações quanto no sinal analítico e permite somente soluções maiores ou iguais a zero, já a unimodalidade admite soluções com a presença de apenas um ponto máximo no perfil. Essas duas restrições podem ser impostas às matrizes ($\mathbf{C}$) ou ($\mathbf{S}^T$), ou as duas, e podem ser implementadas para um componente isolado ou até mesmo para todos (Jaumot *et al.*, 2005).

As restrições de fechamento e modelos pré-definidos são aplicadas essencialmente aos perfis de concentração. A restrição de fechamento estabelece que o somatório das concentrações relativas permaneça constante durante o processo de otimização (Conzen, 2006).

6.3 MCR-ALS com restrição de correlação

A restrição de correlação, tem como objetivo a criação de modelos internos de calibração univariada baseados nos valores de concentração calculados, e os valores de referência das amostras conhecidas (Debus *et al.*, 2017). Deste modo, a partir desses modelos de calibração univariada, as concentrações para as amostras desconhecidas são estimadas, minimizando assim o efeito de ambiguidade rotacional (Ravazzi, 2019).

Em cada etapa iterativa, é realizada uma regressão entre os valores de concentração obtidos pelo MCR-ALS (C_{als}^{cal}), e os valores de referência presente na amostra (C_{als}^{val}), para cada componente das amostras, gerando um modelo descrito pela Equação 2, onde b é o coeficiente angular e b_0 o coeficiente linear (Rocha *et al.*, 2014).

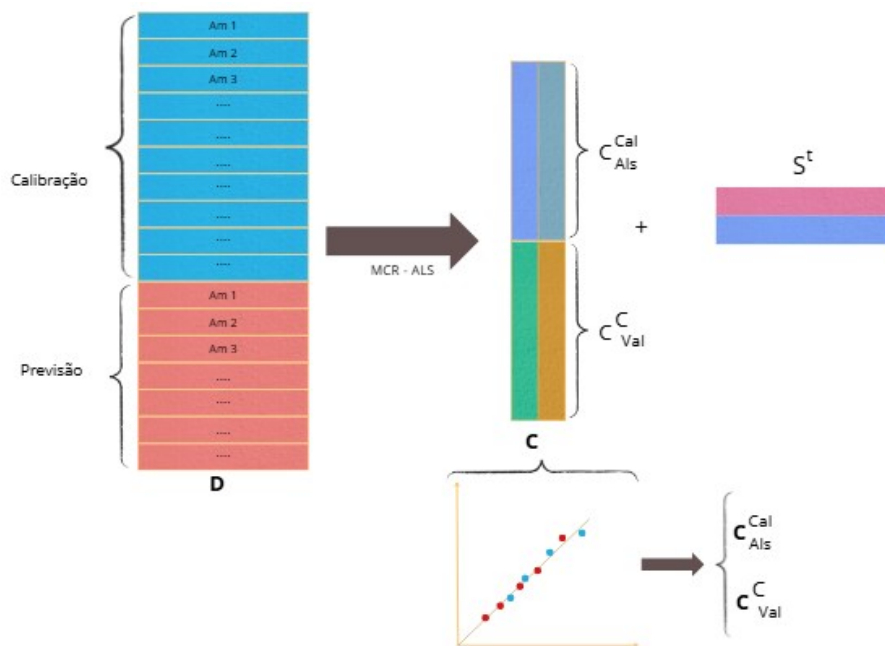
$$C_{als}^{cal} = bC_{als}^{cal} + b_0 \quad \text{Equação 2}$$

Obtido os valores de b e b_0 , pode-se prever os valores das concentrações das amostras nos conjuntos de calibração e de validação através da Equação 3.

$$\hat{C}_{val} = \frac{C_{als}^{cal}}{a} - \frac{b}{a} \quad \text{Equação 3}$$

A Figura 12 representa esquematicamente o processo de otimização pelo ALS utilizando a restrição de correlação tendo como base uma matriz **D** formada pelos conjuntos de calibração e validação.

Figura 12 -Restrição de correção feito pelo toolbox MCR-ALS



Fonte: (Ravazzi, 2019, modificada)

Após a construção dos modelos, é necessário avaliar a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos por MCR-ALS, esse processo é realizado utilizando o Erro quadrático médio (RMSE). Também foi utilizada a porcentagem de variância explicada (R^2) (Debus *et al.*, 2017). Esses parâmetros são determinados pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

$$R^2 = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i,j} d_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2}} \quad \text{Equação 5}$$

onde d_{ij} é um elemento da matriz de dados experimentais e e_{ij} é o valor residual relacionado obtido da diferença entre os dados experimentais (matriz $\mathbf{D}$) e os dados reproduzidos (produto da matriz $(\mathbf{CS}^T)$ obtido por MCR-ALS). O cálculo do RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) refere-se ao RMSE (Root Mean Square Error), obtido a partir das amostras de calibração, sendo utilizado para identificar possíveis erros na modelagem. De forma semelhante, o RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) mede o erro associado às amostras de previsão utilizadas na validação do modelo.

7 MÁQUINA DE VETORES DE SUPORTE (SVM)

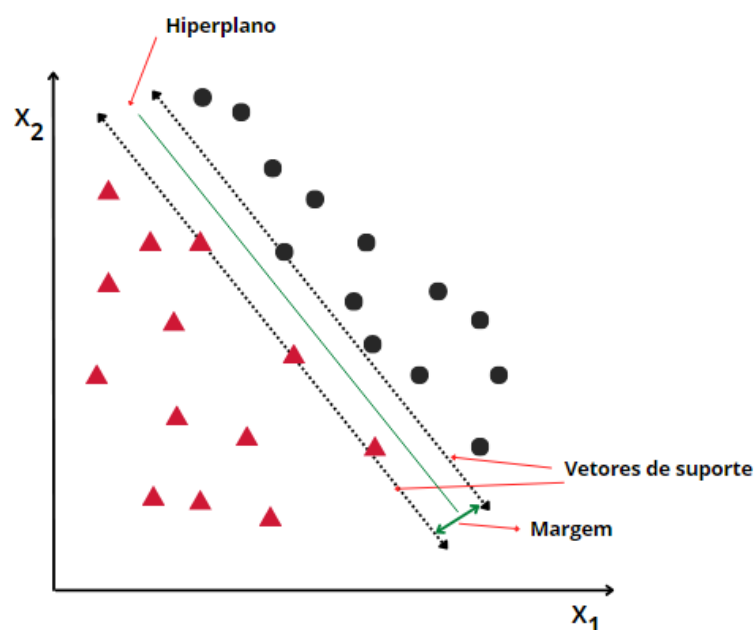
O algoritmo Máquina de Vetores de Suporte (SVM, do inglês *Support Vector Machine*) é um método de aprendizagem estatístico supervisionado desenvolvido por Vapnik (1995), originalmente desenvolvido para problemas de classificação e posteriormente estendida para a regressão por vetores de suporte (Filgueiras, 2014). O objetivo principal do SVM é encontrar um hiperplano como superfície de decisão de tal forma que a margem de separação entre os exemplos positivos e negativos seja máxima (Maretto, 2011).

Considerando um conjunto de treinamento $\mathbf{x}_i$, assumimos que os subconjuntos representados por d_i é a resposta desejada, $d_i = \{+1, -1\}$, que representa as classes linearmente separáveis. Para um efeito de simplificação, a Equação 6 que separa as duas classes usando um modelo linear pode ser definida da seguinte forma:

$$f(x) = \mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \quad \text{Equação 6}$$

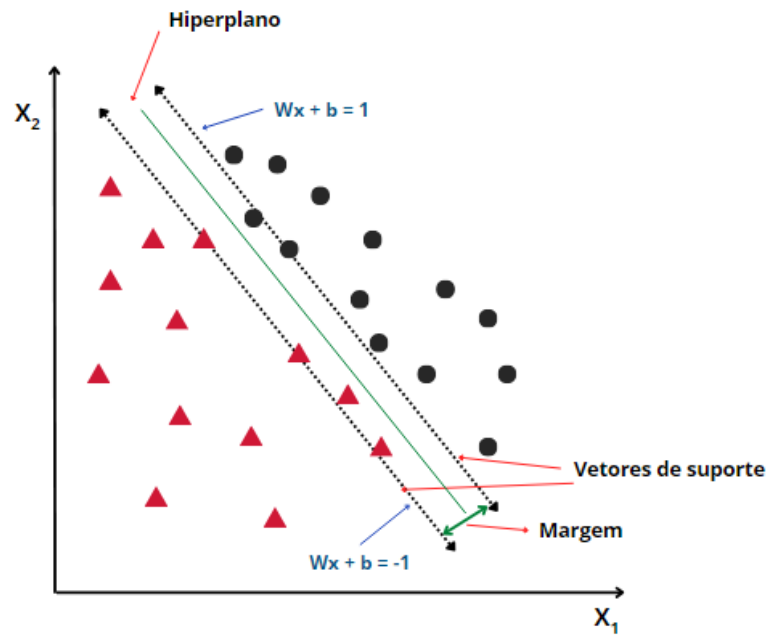
sendo $\mathbf{w} \in R^m$ um vetor de pesos ajustados, que multiplicado pelo vetor amostral $\mathbf{x}$ e somado à constante b define o hiperplano que separa as classes e permite identificar a classe ao qual a amostra pertence (Filgueiras, 2014). A Figura 13 ilustra o hiperplano de separação para um conjunto de treinamento linearmente separável, com os vetores de suporte e margem (Cortes, C.; Vapnik, 1995).

Figura 13 - Representação de um conjunto de dados com hiperplano de separação ótima



Fonte: O autor.

A distância entre o hiperplano e o ponto mais próximo de cada classe é nomeada de margem. O modelo SVM primeiramente classifica as classes, por meio de cada ponto pertencente a cada uma das classes, e em seguida ajusta o modelo de maneira a maximizar a margem entre o hiperplano de separação e os vetores de suporte. Assim, as amostras nas quais $wx + b = 1$ pertencem a classe $+1$, enquanto as amostras que tiverem $wx + b = -1$ correspondem a classe -1 , conforme Figura 14. Os vetores de suporte do modelo SVM são amostras que demarcam a fronteira entre as classes, sendo assim as mais importantes para a classificação. O modelo SVM é construído apenas com as amostras que são vetores de suporte (Ruschel, 2013; Filgueiras, 2014).

Figura 14 - Hiperplano de separação e margem.

Fonte: O autor.

Deste modo, $wx + b = +1$ e $wx + b = -1$. A diferença entre essas equações fornece $w(x_1 - x_2) = 2$ (Schölkopf, 1998). Substituindo esse resultado na Equação 7, tem-se:

$$\frac{2(x_1 - x_2)}{\|w\| \|x_1 - x_2\|} \quad \text{Equação 7}$$

Como deseja-se obter o comprimento do vetor projetado, torna-se a norma da Equação 8, obtendo:

$$\frac{2}{\|w\|} \quad \text{Equação 8}$$

Essa é a distância d , ilustrada na Figura 13, entre os hiperplanos $wx + b = +1$ e $wx + b = -1$, paralelos ao hiperplano separador. Assim, $\frac{1}{\|w\|}$ é a distância mínima entre o hiperplano separador e os dados de treinamento. Essa distância é definida como a margem geométrica do classificador linear (Cortes, C.; Vapnik, 1995).

A partir das considerações anteriores, verifica-se que a maximização da margem de separação dos dados em relação a $wx + b = 0$ pode ser obtida pela minimização de $\|w\|$,

conforme Equação 9 (Burgess, 1998). Dessa forma, recorre-se ao seguinte problema de otimização (Hofmann. T, Scholkopf. B, Smola, 2008):

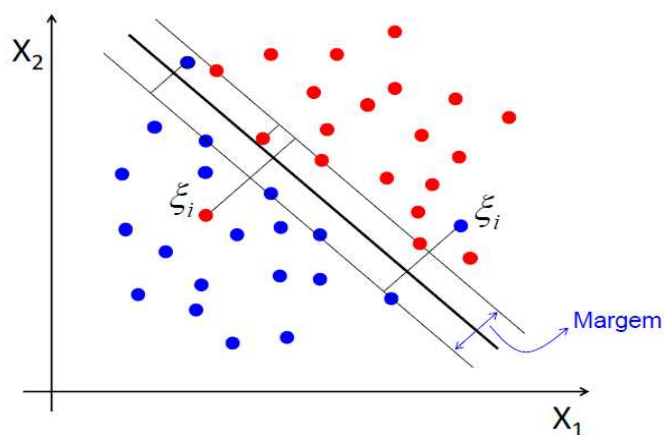
$$\text{Minimizar: } \frac{1}{2} \|w\|^2$$

Equação 9

7.1 Margem Suave

Em situações reais, é difícil encontrar aplicações cujos dados sejam linearmente separáveis. Isso se deve a diversos fatores, entre eles a presença de ruídos e *outliers* nos dados ou à própria natureza do problema. Para contornar esse problema, Cortes e Vapnik (1995), introduziram o conceito de variável de folga ξ_i , no qual admitem que algumas amostras possam ter um erro associado à sua classificação. Este erro é proporcional a distância da amostra ao hiperplano definido pelos vetores de suporte da classe à qual pertence Figura 15 (Lorena, 2007).

Figura 15 - Ilustração de um problema de classificação binária linearmente inseparável.



Fonte: (Filgueira, 2014)

A margem para essa nova situação manter a estrutura de classificação linear, mas com uma certa tolerância a violações da hipótese de separabilidade, as SVMs obtidas neste caso também podem ser referenciadas como SVMs com margens suaves.

Um erro no conjunto de treinamento é indicado por um valor de ξ_i maior que 1. Logo, a soma dos ξ_i representa um limite no número de erros de treinamento. Para levar em

consideração esse termo, minimizando assim o erro sobre os dados de treinamento, a função objetivo da Equação 10 é reformulada como (Mark B. *et al.*, 2021):

$$\text{minimize: } \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^N \xi_i \quad \text{Equação 10}$$

A constante **C** é conhecida como “parâmetro de margem” e estabelece a importância relativa das duas parcelas do lado direito da igualdade da Equação 13, nesse processo de minimização, ou seja, a constante **C** controla os erros de classificação (Bonesso, 2013).

Para um baixo valor de **C** admite-se que muitas amostras possam ser classificadas com erros, gerando uma função de classificação mais suave. Caso o valor de **C** seja alto, a função de classificação torna-se menos suave para que as amostras não sejam erroneamente classificadas, podendo gerar um maior número de vetores de suporte. Assim o valor de **C** deve ser ajustado para cada problema. Mesmo com o problema linear ajustado para o caso em que é admitido erros de classificação, problemas reais podem não ser lineares. Assim, uma transformação é aplicada aos dados de entrada do ajuste de uma função não linear (Filgueira, 2014).

7.2 Regressão por vetores de suporte (SVR)

Para problemas de regressão foi criada uma adaptação ou extensão do método SVM. Tal extensão se dá pela inclusão de uma função perda. O SVM foi originalmente desenvolvido para resolver problemas de classificação. Ao contrário do SVM, o SVR propõe determinar um hiperplano ótimo em que as amostras de treinamento estejam tão próximas quanto possível, não importando em qual dos lados da superfície os pontos se localizem e sim que a distância para a superfície seja a mínima possível (Lima, 2004). Assim, no SVR dois conceitos importantes devem ser primeiramente comentados, o ϵ -tubo e a função perda ϵ -insensível (Alves, 2012a).

7.3 ϵ -tubo e a função de perda ϵ -insensível

No ε -SVR busca-se encontrar uma função que produza saídas contínuas para todos os dados de treinamento que desviem no máximo de ε do seu rótulo desejado e ao mesmo tempo permite que o ε -tubo seja o mais delgado possível. Essa função também deve ser o mais uniforme e regular possível.

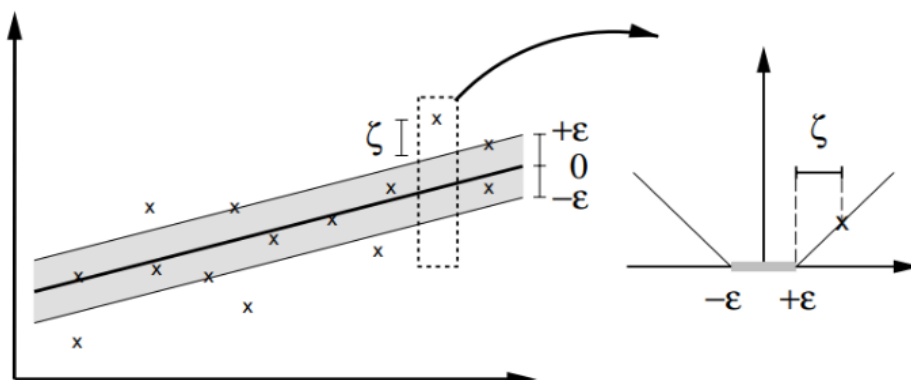
A teoria do aprendizado estatístico pode também ser aplicada para problemas de regressão pela introdução de uma nova função de perda, de modo a evitar a modelagem de erro experimental e o sobreajuste dos modelos: a função de perda ε -insensível. Assim, na regressão com vetores de suporte (SVR) dois conceitos importantes devem ser primeiramente comentados, ε -tubo e a função de perda ε -insensível. Os dados originais são primeiramente mapeados não linearmente em um espaço de características de alta dimensão e então uma função linear é ajustada para aproximar a função latente entre $\mathbf{X}$ e $\mathbf{y}$ (Hofmann. t, Scholkopf. b, Smola, A., 2008).

A função de perda é denominada ε -insensível e descrita por:

$$\begin{aligned} |\xi|_{\varepsilon} &= 0, \text{ se } |\xi| \leq \varepsilon \\ |\xi|_{\varepsilon} &= |\xi| - \varepsilon, \text{ caso contrário} \end{aligned} \quad \text{Equação 11}$$

O ε -tubo, apresentado na Figura 16 mostra a representação gráfica da situação proposta pela Equação 11 na qual pode ser obtido pelo movimento da linha sólida com um deslocamento de ε para cima e para baixo. Aqui ε é um número positivo pré-definido (Hofmann. t, Scholkopf. b, Smola, A., 2008).

Figura 16 - Ilustração do processo de penalização da função de perda ε -insensível para SVM com Kernel linear.



Fonte: (Smola & Scholkopf, 2004).

Essa restrição define um tubo de raio ε ao redor da função de regressão hipotética, de forma que se um ponto está posicionado dentro do tubo a função de perda é igual a 0, enquanto se um ponto está posicionado fora do tubo, a perda é proporcional à distância euclidiana entre o ponto (Alves, 2012b).

Após a construção dos modelos, é necessário avaliar a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos por SVR, utilizando o Erro quadrático médio (RMSE). e a porcentagem de variância explicada (R^2). Esses parâmetros são determinados pelas Equações 4 e 5, demonstrada anteriormente. Também neste modelo foi calculado a validação cruzada RMSECV conforme mostra a equação 12.

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde $\hat{y}_i$ e y_i , são respectivamente os valores previstos e de referência para a propriedade de interesse.

O cálculo do RMSEC, refere-se ao RMSE obtido a partir das amostras de calibração, com o objetivo de identificar possíveis erros na modelagem. De forma semelhante, o RMSEP, mede o erro associado às amostras de previsão utilizadas na validação do modelo. Neste modelo, foi calculado o RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation), com base nas amostras utilizadas na validação.

8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

8.1 Amostras de biodieseis e diesel.

O biodiesel metílico de óleo de dendê e macaúba foram produzidos e caracterizados no Laboratório de Quimiometria do Triângulo (LQT), no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

O diesel S-10 puro (isento de biodiesel) foi cedido pela TRANSPETRO S/A (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil).

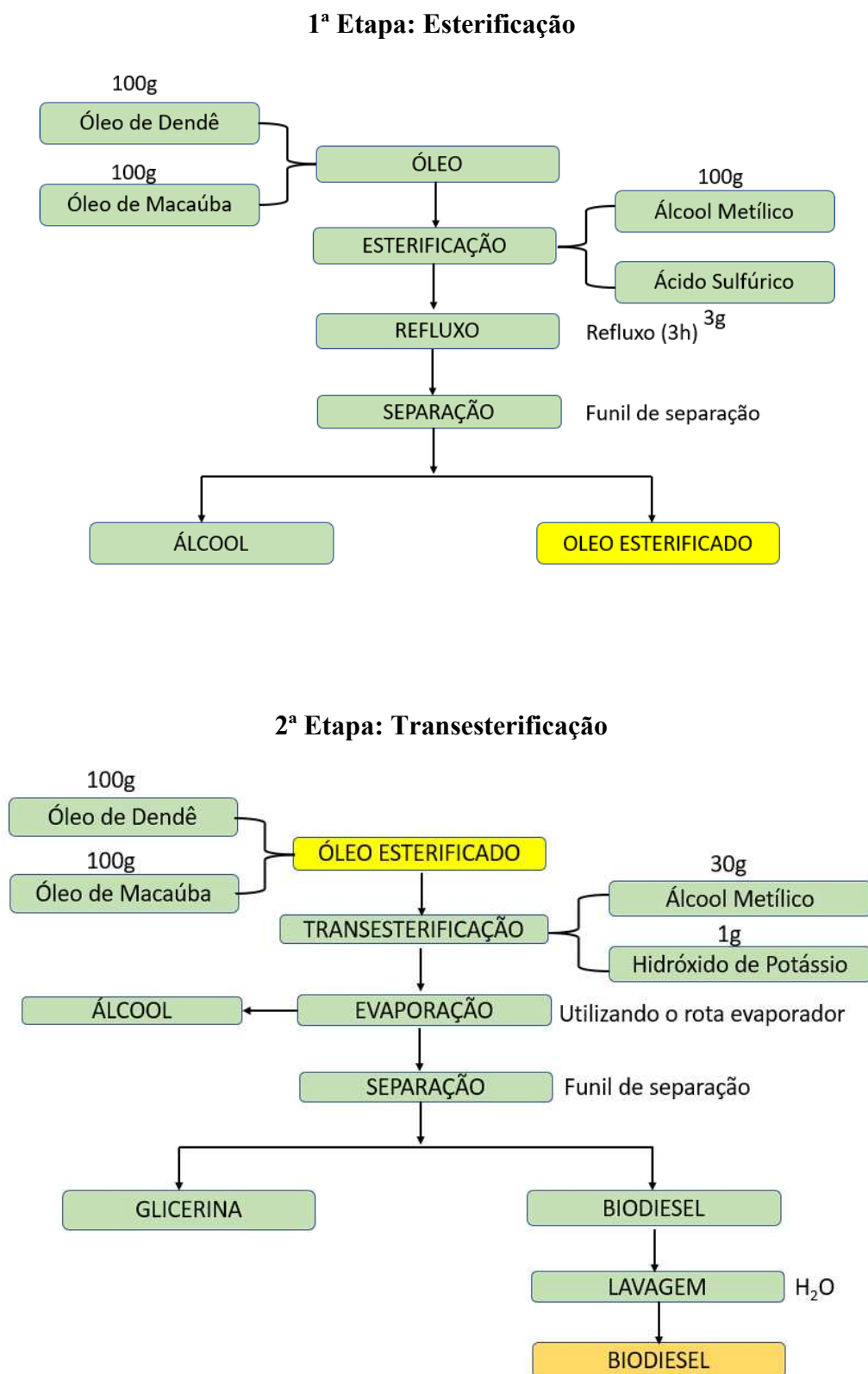
8.2 Produção do biodiesel de dendê e macaúba.

As amostras de biodiesel de dendê e macaúba utilizadas para construção dos modelos de calibração, foram obtidas por transesterificação pela rota metílica. As frações mássicas (% m/m) dos componentes das misturas foram convertidas em frações volumétricas (% v/v), por meio da densidade, com a finalidade de expressar os resultados para teor e adulteração do biodiesel na mesma unidade de medida referenciada nas normas EN14078 e ABNT NBR 15568. (ABNT. NBR 15568, 2008; EUROPEAN STANDARD – DIN. EN 14078, 2004).

Como os óleos de dendê e macaúba utilizados não são refinados, se torna necessário realizar primeiramente uma catálise ácida para reduzir o teor de ácidos graxos e evitar que ocorra saponificação durante a produção do biodiesel. Nessa etapa foram adicionados 3 g de ácido sulfúrico concentrado a 100 g de álcool metílico, seguido pela adição de 100 g do óleo bruto. A mistura foi aquecida a 60 °C, sob agitação magnética e refluxo, por 3 h. Após esse período, a mistura foi colocada em um funil de decantação por 1 h para permitir a separação do óleo esterificado. Em seguida, o óleo esterificado foi transferido para um balão de fundo redondo, onde passou por destilação a vácuo utilizando um evaporador rotativo, operando a 90 rpm e 80 °C, por 1 h, com o objetivo de remover o excesso de álcool (Da Costa *et al.*, 2020).

Após essa etapa, foi realizada uma catálise básica, utilizando metóxido de potássio como catalisador. Para a preparação do alcóxido de potássio, foi misturado 30 g de álcool metílico com 1 g de hidróxido de potássio tendo como produto resultante o metóxido de potássio, que foi adicionado ao óleo esterificado iniciando o processo de transesterificação. Esta mistura permaneceu sob agitação magnética a 78 rpm por cerca de 80 minutos e temperatura de 50 °C, em seguida foi transferida para um funil de separação e ficou em repouso por 24 h. Após esse período, as fases (biodiesel/glicerol) foram separadas e, em seguida, o biodiesel foi lavado com água destilada a 80 °C para remover as impurezas. Depois desta lavagem, secou-se o biodiesel utilizando um evaporador rotativo por 1 h a 80 rpm e 80 °C. Na Figura 17, tem o fluxograma dividido em duas etapas, a primeira para a esterificação e a segunda a transesterificação. Esse procedimento foi realizado para produzir tanto o biodiesel metílico de dendê quanto o biodiesel metílico de macaúba.

Figura 17 – Etapas da produção do biodiesel (Esterificação e Transesterificação).



Fonte: O autor

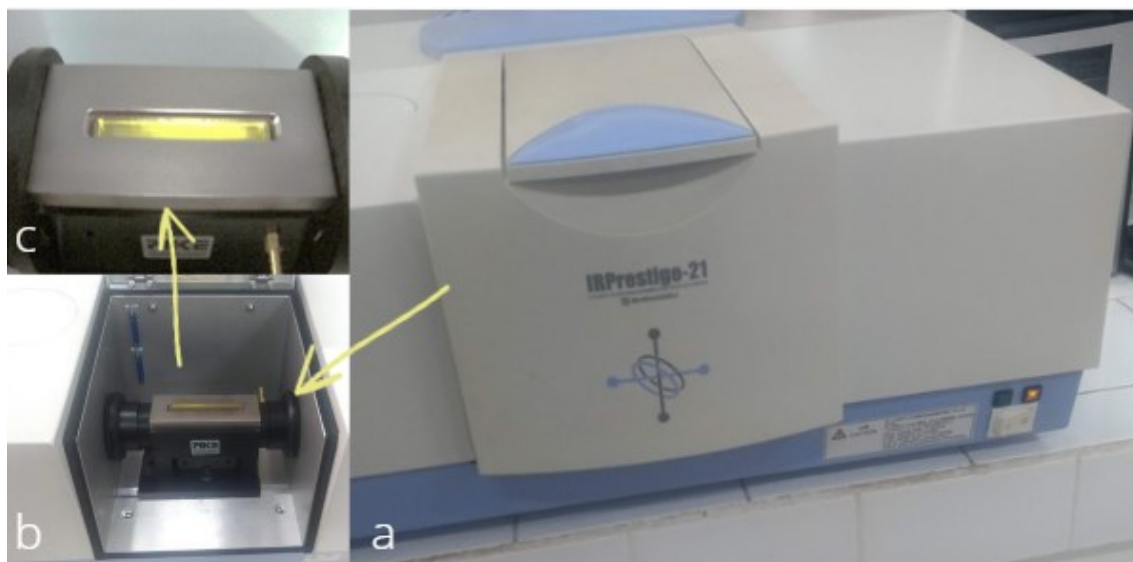
8.3 Preparação das misturas biodiesel/diesel

As amostras foram preparadas adicionando biodiesel ao diesel puro em concentrações variando de 1,00% a 30,00% (v/v). Para cada tipo de biodiesel, foram preparadas 75 amostras, cada uma contendo diferentes proporções de biodiesel e diesel, conforme as misturas definidas para o experimento.

8.4 Obtenção dos espectros MIR

Os espectros foram obtidos, lendo as amostras líquidas no espectrômetro FT-MIR, da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, como mostra a Figura 18, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando o acessório (Horizontal de Reflectância Total Atenuada) HATR com cristal de ZnSe, resolução de 16 cm^{-1} e 32 varreduras.

Figura 18 - (a) Espectrômetro FT-MIR (Shimadzu, modelo IRPrestige-21, (b) compartimento do acessório porta amostra HATR e (c) HATR horizontal (Pike Technologies).



Fonte: O autor

Após leitura, os espectros foram corrigidos pelo método de baseline aplicado nas regiões de 2570 a 1850 cm^{-1} e 4000 a 3200 cm^{-1} (regiões sem bandas de absorção). Após esta correção da linha de base, a região abaixo de 680 cm^{-1} e acima de 3100 cm^{-1} , foram deletadas dos espectros por não apresentarem bandas de absorção.

8.5 Construção dos modelos de calibração multivariada

As matrizes de dados **X** foram construídas utilizando o software MATLAB versão R2018b, gerando matrizes de dados espectrais de tamanho 25x1326 após a correção de linha de base (baseline), corte da região de interesse e cálculo da média dos espectros obtidos em quintuplicata. Os métodos de calibração multivariada usados foram o MCR-ALS e o SVR contidos no PLS_Toolbox 9.0.

Para construção dos modelos MCR-ALS e SVR, foi retirado do conjunto de amostras preparadas, 15 amostras para calibração e 10 amostras para previsão, totalizando um conjunto de 25 amostras. Sempre buscando uma uniformidade nas escolhas destas amostras.

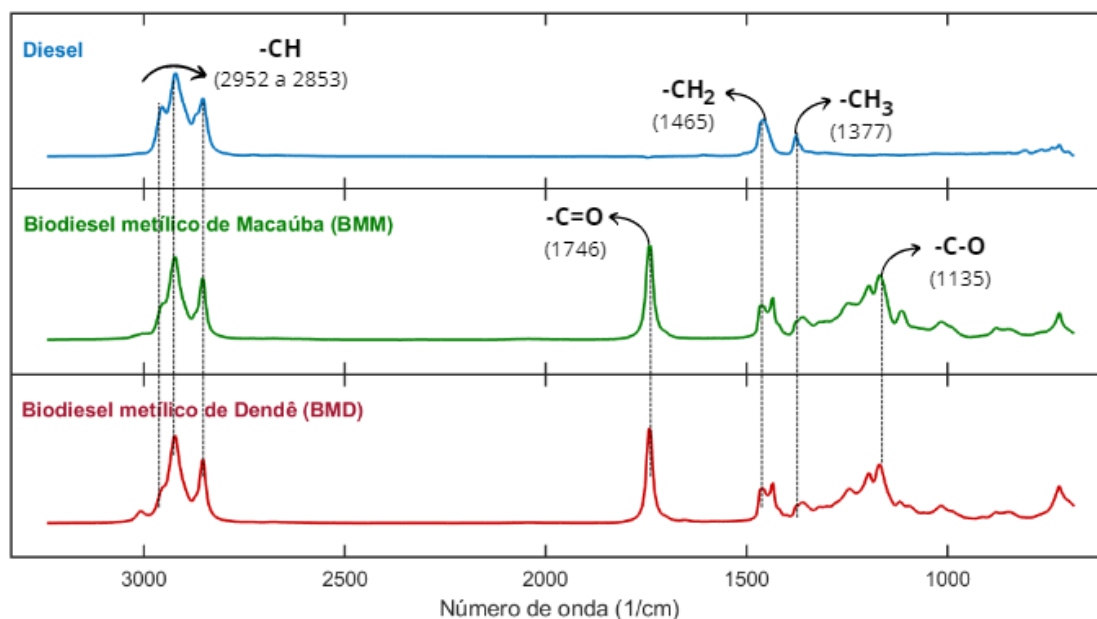
Foram construídos 4 modelos MCR-ALS e 4 modelos SVR, empregando a faixa espectral compreendida entre 3100 cm^{-1} e 680 cm^{-1} , para determinar o teor de biodiesel metílico de dendê e macaúba nas misturas com diesel, bem como modelos para quantificar a adulteração com óleo de soja residual e com óleo lubrificante do biodiesel B14. Os dados foram centrados na média e validado pelo método conhecido por janelas venezianas (*venetian blinds*), que seleciona as amostras retiradas em intervalos constantes, modelos são construídos com as amostras restantes e é feita a previsão das concentrações das amostras retiradas, sendo calculados os erros para essas previsões.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após preparação e leituras das amostras, foram obtidos os espectros característicos de uma mistura de biodiesel/diesel. A Figura 19 mostra os espectros do diesel juntamente com os espectros de biodiesel de macaúba e de dendê dentro da faixa

de número de onda de 3500 a 600 cm^{-1} . Fazendo uma análise visual com os três combustíveis misturados (diesel, biodiesel metílico de macaúba e de dendê), é possível verificar que os espectros apresentam bandas com bastante semelhança entre si nas regiões de 2952 a 2853 cm^{-1} e nas regiões de 1465 a 1377 cm^{-1} , também pode-se notar a diferença do biodiesel para o diesel pela presença da carbonila com banda próxima a 1746 cm^{-1} . Os espectros do diesel apresentam essencialmente absorções correspondentes aos modos vibracionais característicos de alcanos normais com bandas de estiramentos localizadas em 2952 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , referem-se as bandas de estiramentos assimétricos do alcano ($-\text{CH}$), já as bandas de 1465 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} , referente a deformação angular (dobramento) simétrico do grupo metileno ($-\text{CH}_2$) e assimétrico do grupo metila ($-\text{CH}_3$), respectivamente. A banda na região de 1135 cm^{-1} tem uma faixa característica de deformação axial da ligação (C-O), presente apenas nos espectros de biodiesel. (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

Figura 19 - Espectros MIR de diesel puro (azul), biodiesel metílico de macaúba (verde) e biodiesel metílico de dendê (vermelho).



Fonte: O autor

9.1 Modelo MCR-ALS

Para a construção do modelo de resolução variada com Mínimos Quadrados Alternantes, foi utilizado 15 amostra para calibração e 10 amostras para previsão. Deste conjunto obtidos 125 espectros para cada modelo.

Os espectros de biodiesel apresentam dados ruidosos, o que dificulta a determinação do posto de uma matriz composta por esse tipo de informação espectral. Para obter o posto da matriz e obter os números de fatores, foi utilizado a Decomposição em Valores Singulares (SVD), para a escolha do número de fatores.

As estimativas iniciais dos perfis espectrais foram obtidas por meio do algoritmo PURE (Método de Detecção da Variável Pura). Foram aplicadas restrições de não-negatividade nas concentrações dos espectros.

Para o biodiesel de dendê, a convergência para a determinação de teor de biodiesel de dendê e adulteração com óleo lubrificante foi alcançada após três iterações,

Para o biodiesel de macaúba a convergência para a determinação de teor de biodiesel de macaúba convergiu após 31 interação, já a adulteração com óleo residual foi alcançada após três iterações,

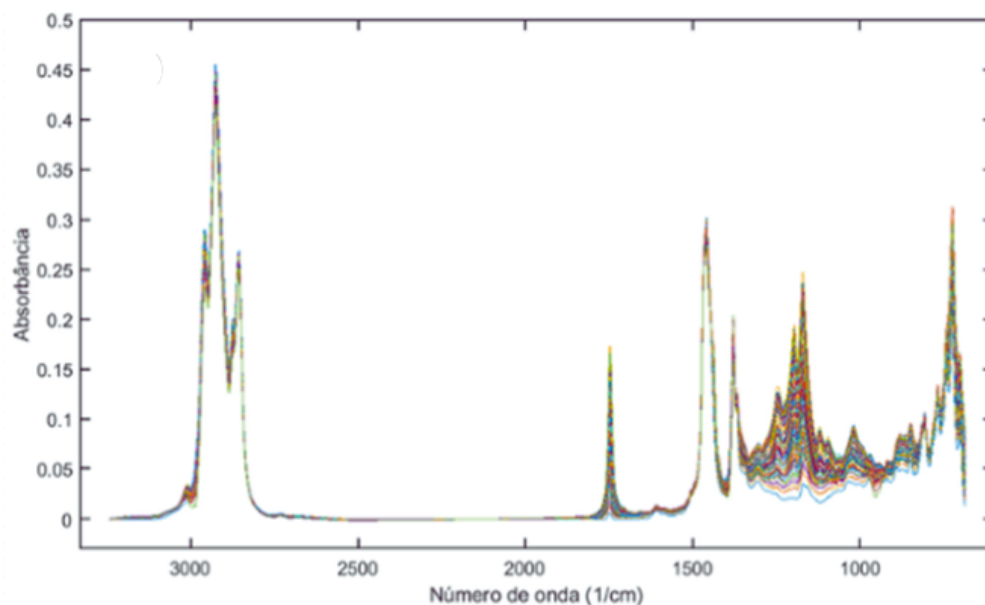
Todos os quatros modelos MCR-ALS foram realizados com restrição de não negatividade para os dois combustíveis simultaneamente (diesel e biodiesel) nas concentrações. E um outro modelo construído com duas restrições, sendo elas, restrição de correlação para os dois combustíveis simultaneamente (B14, óleo lubrificante) e restrição de não negatividade nas concentrações.

9.1.1 Determinação de teor Biodiesel de dendê em diesel.

Os espectros do infravermelho médio da determinação de teor de biodiesel de dendê (BMD) em diesel, após correção de linha de base e corte das extremidades estão demonstrados na figura 20. As sobreposições do conjunto de amostras, ruído aleatório e a variação da linha de base são comuns em medidas baseadas em espectros no infravermelho médio (MIR). Estes ruídos são produzidos por uma combinação de razões técnicas e físicas relacionadas a instrumentação e as características das amostras.

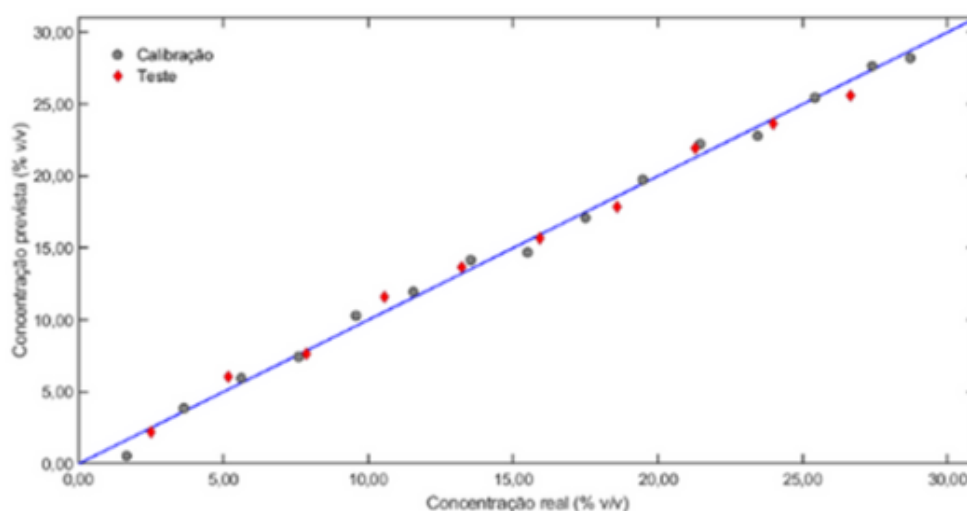
A correções de linha de base foi feita devido as sobreposições dos espectros, tendo a necessidade de alinhá-la para proporcionar espectros mais limpo, o que é essencial para as análises pois qualquer desvio pode introduzir erros na determinação de teor.

Figura 20 -Espectros MIR da determinação de teor de biodiesel metílico de dendê com diesel (BMD), com concentrações variando de 1,00 a 30,00% (v/v).



A linearidade do modelo, foi verificada com base no gráfico dos valores reais de concentração de biodiesel versus valores previstos pelos modelos. Como pode ser visto na figura 21. As amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelhos (◆), pode-se notar uma distribuição próximos da linha de calibração, indicando que os dados ajustados pelo modelo estão em conformidade com o comportamento esperado de linearidade. Essa conformidade reflete a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Figura 21 - Curvas de calibração MCR-ALS para: Teor de biodiesel metílico de dendê (BMD).



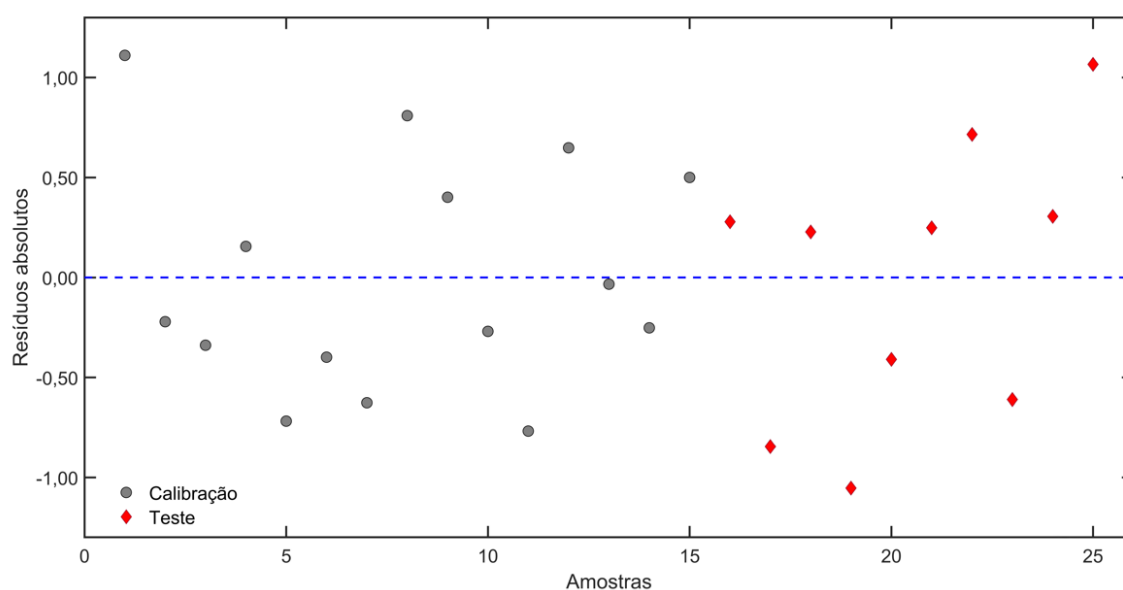
Fonte: O autor

O gráfico de resíduos é uma ferramenta fundamental na análise de regressão, inclusive em modelos de controle de regressão (MCR). Ele ajuda a avaliar a adequação do modelo aos dados, identificando possíveis problemas, como falta de ajuste.

As informações do gráfico de resíduos são extraídas analisando-se visualmente os padrões e os valores apresentados. Ele oferece uma representação gráfica das diferenças entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo, permitindo identificar possíveis problemas no ajuste ou nos dados. Quando os resíduos estão próximos de zero, significa que as diferenças feitas pelo modelo estão, em média, próximas dos valores reais. Se os resíduos não apresentam padrões e estão dispersos de forma aproximada em torno de zero com distribuição aleatória, é um sinal de que o modelo não está cometendo erros sistemáticos. Também estando próximo de zero de forma homogênea e bem distribuída, indica que não foi superestimado ou subestimado.

A Figura 22, observa-se os pontos dos resíduos distribuídos próximos da linha de calibração, o que indica a ausência de tendências no conjunto de amostras. A distribuição aleatória e uniforme dos resíduos tanto para o modelo de calibração quanto para as previsões no gráfico de resíduos sugere que o modelo é robusto, preciso e capaz de quantificar bem novos dados. Os pontos cinzas (●) representam amostras de calibração e os losango vermelhos (◆) são amostras de previsão.

Figura 22 -Gráfico de resíduo absoluto para o modelo determinando o teor do biodiesel metílico de dendê (BMD) nas misturas com diesel.



Fonte: O autor

A tabela 2, estão os dados de (RMSEC, RMSEP e R^2) Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste. O erro médio quadrático de calibração (RMSEC) foi de 0,56%, enquanto o erro médio quadrático de predição (RMSEP) foi de 0,65%. O valor de RMSEC ser menor que o de RMSEP indica que o modelo teve um bom desempenho, conforme as normas ASTM D7371 e NBR 15568. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9970, indicando a alta qualidade do modelo, com boa linearidade e ajuste.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos MCR-ALS, na determinação de teor do biodiesel metílico de dendê (BMD) em diesel.

Parâmetros	BMD (Teor)
R^2	0,9970
RMSEC (%)	0,56
RMSEP (%)	0,65

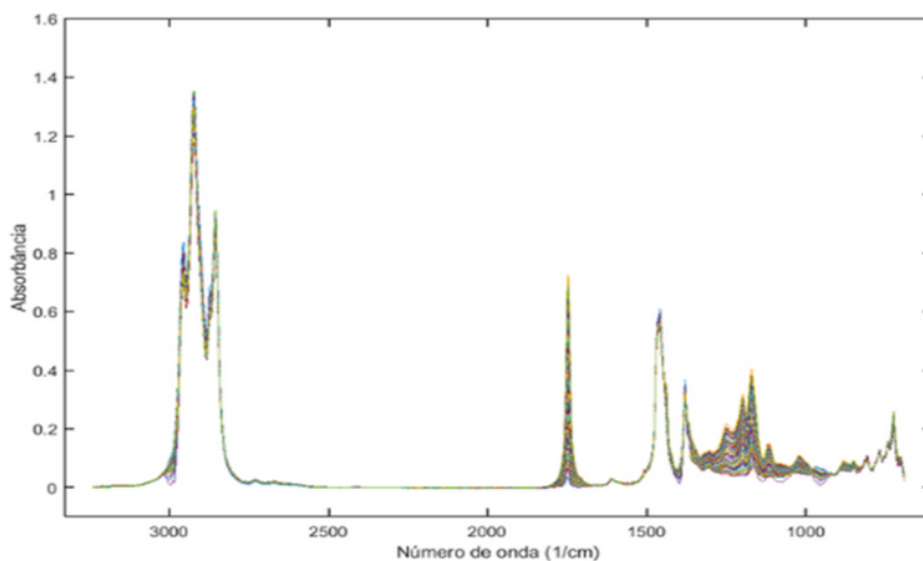
9.1.2 Determinação de teor Biodiesel de macaúba em diesel.

Os espectros no infravermelho médio, utilizados para a determinação do teor de biodiesel de macaúba em diesel, após correção da linha de base e eliminação das extremidades, estão apresentados na Figura 23. Podemos notar as sobreposições das amostras, com o ruído aleatório e uma variação da linha de base, bem característico em espectros no infravermelho médio (MIR).

Corrigiu-se a linha de base para remover ou reduzir variações irrelevantes nos dados espectrais que podem interferir na análise e no desenvolvimento de modelos de calibração. Essas variações podem ser causadas por fatores como interferências, espalhamento, e interações moleculares.

Os espectros do infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel de macaúba em diesel, após correção da linha de base e corte das extremidades, estão demonstrados na Figura 23.

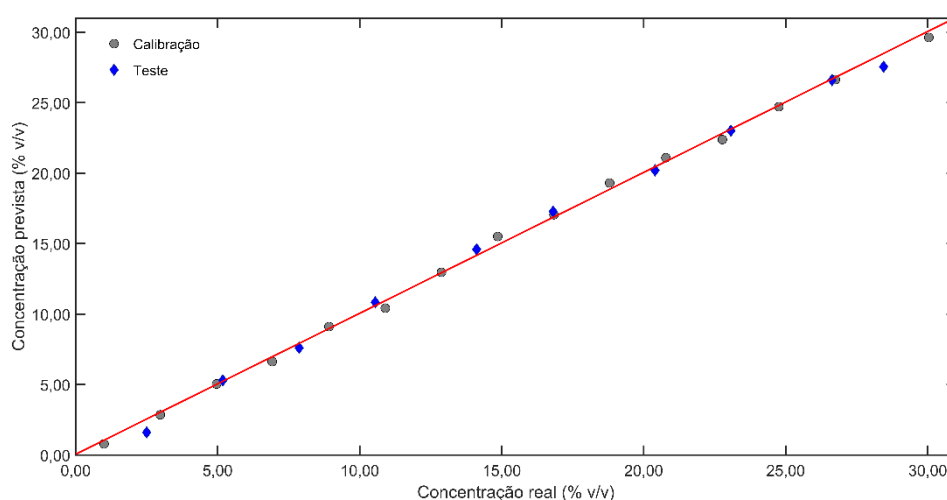
Figura 23 - Espectros MIR da determinação de teor de biodiesel metílico de macaúba com diesel (BMM), com concentrações variando de 1,00 a 30,00% (v/v).



Fonte: O autor

A linearidade do modelo, foi verificada com base no gráfico dos valores reais de concentração de biodiesel de macaúba versus valores previstos pelos modelos. Como pode ser visto na figura 24. As amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango azul (◆), pode-se notar uma distribuição aleatória ao longo da reta, indicando que os dados foram bem ajustados e estão em conformidade com o comportamento esperado de linearidade, refletindo a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

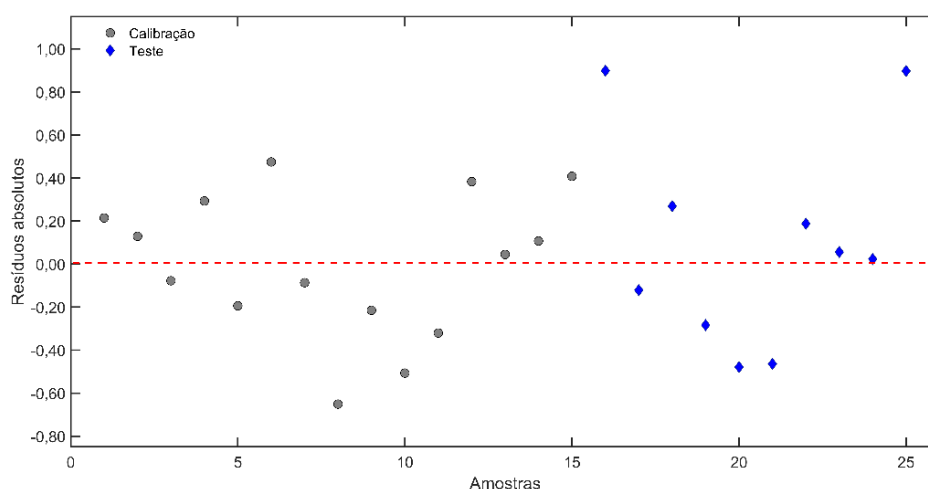
Figura 24 - Curvas de calibração MCR-ALS para: (a) Teor de biodiesel metílico de macaúba (BMM).



Fonte: O autor

A Figura 25, Mostra um gráfico de resíduo distribuídos de uma forma aleatoria, indicando a ausência de tendências no conjunto de amostras. Tanto o modelo de calibração quanto a previsão foram apresentados bem distribuídos ao longo da reta. Os pontos cinzas (●) representam amostras de calibração e os losango azul (◆) são amostras de previsão.

Figura 25 - Gráfico de resíduo para o modelo determinando o teor do biodiesel metílico de macaúba (BMM) nas misturas com diesel.



Fonte: O autor

A tabela 3, estão os dados de (RMSEC, RMSEP e R^2) Observa-se que, o modelo obteve um bom ajuste. O (RMSEC), ficou em 0,32, enquanto (RMSEP) obteve o valor de 0,46. Estes resultados, indicam que o modelo teve um bom desempenho, sendo confirmado pelo coeficiente de determinação (R^2), que obteve o valor de 0,9997, confirmando uma boa linearidade e um modelo bem ajustado.

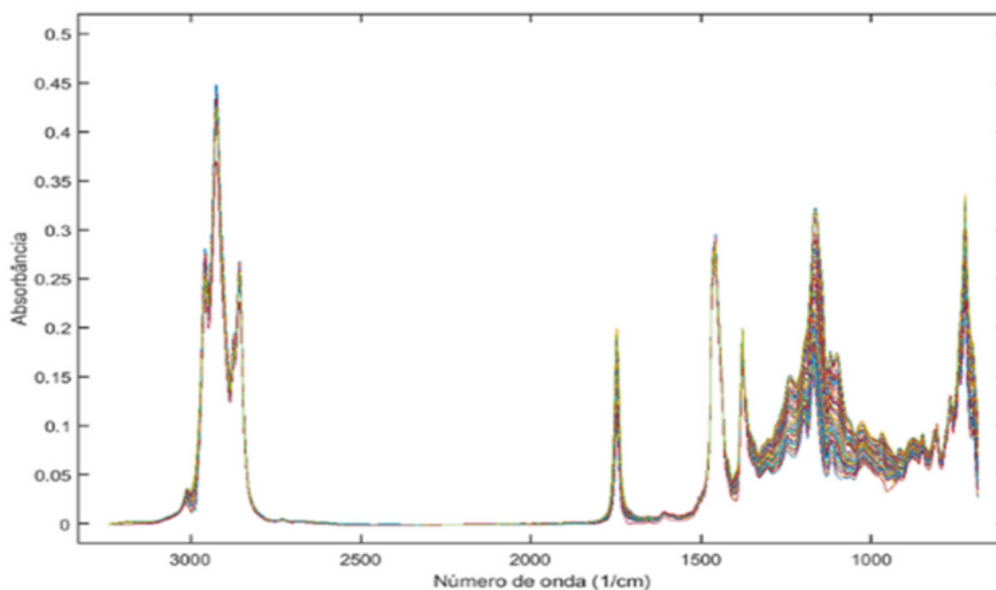
Tabela 3 - Parâmetros dos modelos MCR-ALS, na determinação de teor do biodiesel metílico de macaúba em diesel.

Parâmetros	BMM (Teor)
R^2	0,9997
RMSEC (%)	0,32
RMSEP (%)	0,46

9.1.3 Determinação de adulteração do biodiesel de dendê (B14) com óleo lubrificante.

Os espectros no infravermelho médio, utilizados para determinar a adulteração do biodiesel de dendê com óleo lubrificante, após correção da linha de base e eliminação das extremidades, estão apresentados na Figura 26.

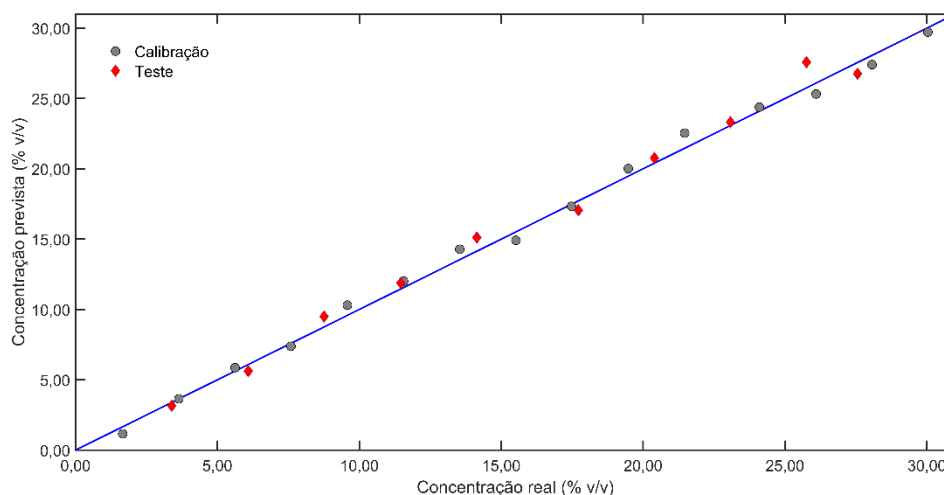
Figura 26 - Espectros MIR das misturas de biodiesel metílico de dendê (BMD) adulterado com óleo lubrificante.



Fonte: O autor

A linearidade do modelo, foi verificada com base no gráfico dos valores reais de concentração de biodiesel de dendê adulterado com óleo lubrificante versus valores previstos pelos modelos. Como pode ser visto na figura 27. As amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelho (◆), estão distribuído de maneira uniforme em toda reta. indicando que os dados foram bem ajustados.

Figura 27 - Curvas de calibração MCR-ALS para determinação de adulteração de biodiesel metílico de dendê (BMD), com óleo lubrificante.

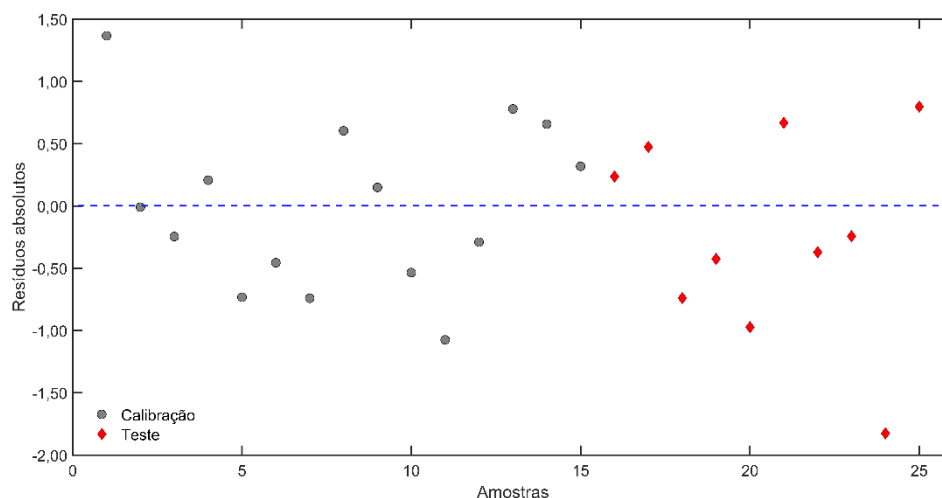


Fonte: O autor

Neste caso, sugiro uma explicação mais detalhada: A Figura 28 mostra um gráfico de resíduos distribuídos de forma uniforme, indicando a ausência de tendências sistemáticas nos dados. Isso sugere que o modelo não apresenta erros sistemáticos, como viés ou variação irregular, e que os resíduos seguem uma distribuição aleatória.

A Figura 28, Mostra um gráfico de resíduo distribuídos de uma forma aleatória, indicando a ausência de tendências sistemática nos dados. Isso sugere que o modelo não apresenta erros sistemáticos, como viés ou variação irregular, e que os resíduos seguem uma distribuição aleatória, sem mostrar padrões ou tendências significativas. Os pontos cinzas (●) representam amostras de calibração e os losango vermelho (◈) são amostras de previsão.

Figura 28 - Gráfico de resíduo para o modelo na determinação de adulteração de biodiesel metílico (BMD) de dendê com óleo lubrificante.



Fonte: O autor

A Tabela 4 apresenta os dados referentes ao RMSEC, RMSEP e R^2 . Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste, com o RMSEC sendo de 0,65% e o RMSEP de 0,81%. Esses resultados indicam um desempenho superior do modelo, o que é confirmado pelo coeficiente de determinação (R^2), que alcançou o valor de 0,9998, evidenciando uma excelente linearidade.

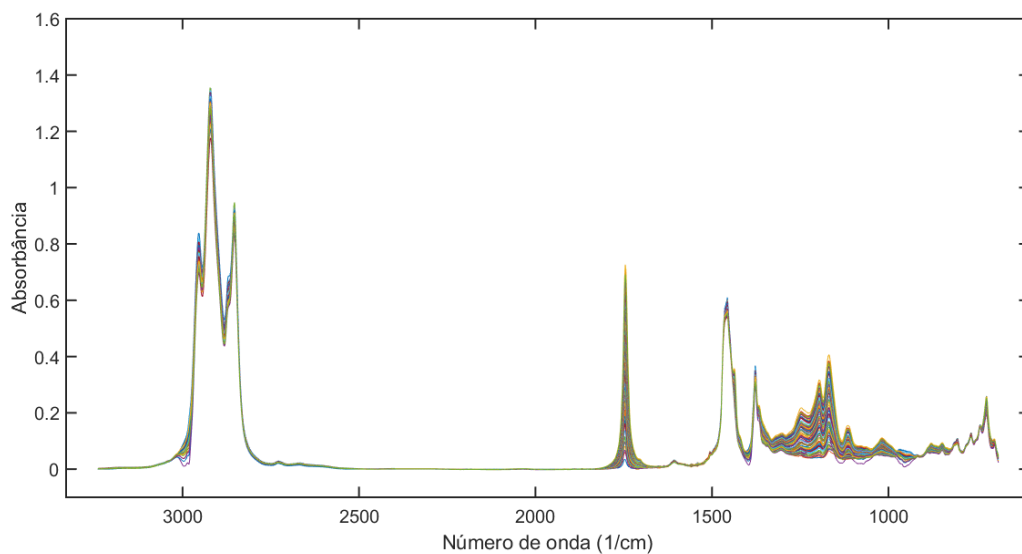
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos MCR-ALS, na determinação de adulteração de biodiesel metílico de dendê com óleo lubrificante.

Parâmetros	BMM (Teor)
R^2	0,9998
RMSEC (%)	0,65
RMSEP (%)	0,81

9.1.4 Determinação de adulteração do biodiesel metílico de macaúba (B14) com óleo residual.

Os espectros no infravermelho médio, utilizados para determinar a adulteração do biodiesel de dendê com óleo lubrificante, após correção da linha de base e eliminação das extremidades, estão apresentados na Figura 29.

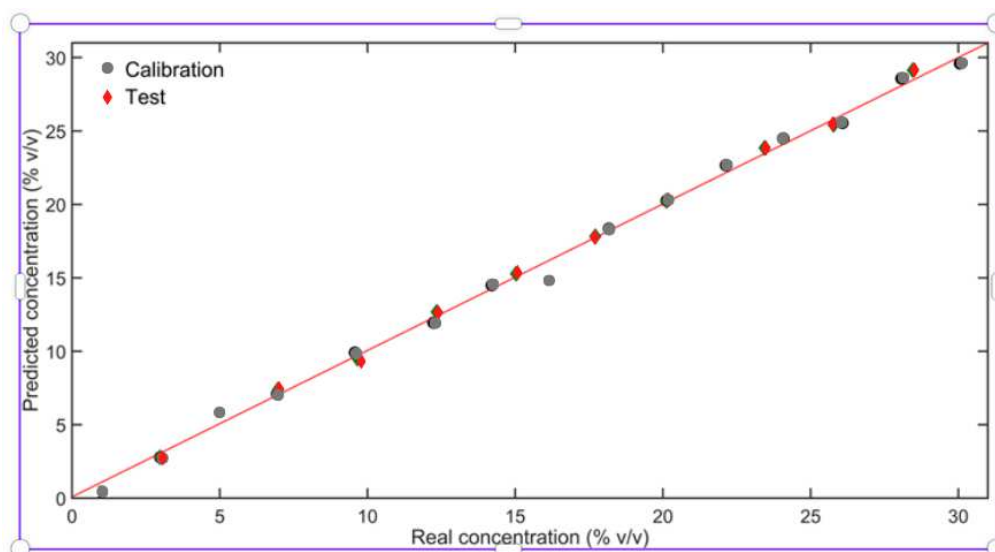
Figura 29 - Espectros MIR das misturas de biodiesel metílico de macaúba (BMM) adulterado com óleo residual.



Fonte: O autor

A linearidade do modelo, foi verificada com base no gráfico dos valores reais de concentração de biodiesel de macaúba adulterado com óleo residual versus valores previstos pelos modelos. Como pode ser visto na figura 30. As amostras de calibração pontos cinza (●) e amostras de previsão losango vermelho (◈), estão distribuído de maneira aleatória em toda reta. indicando que os dados foram bem ajustados.

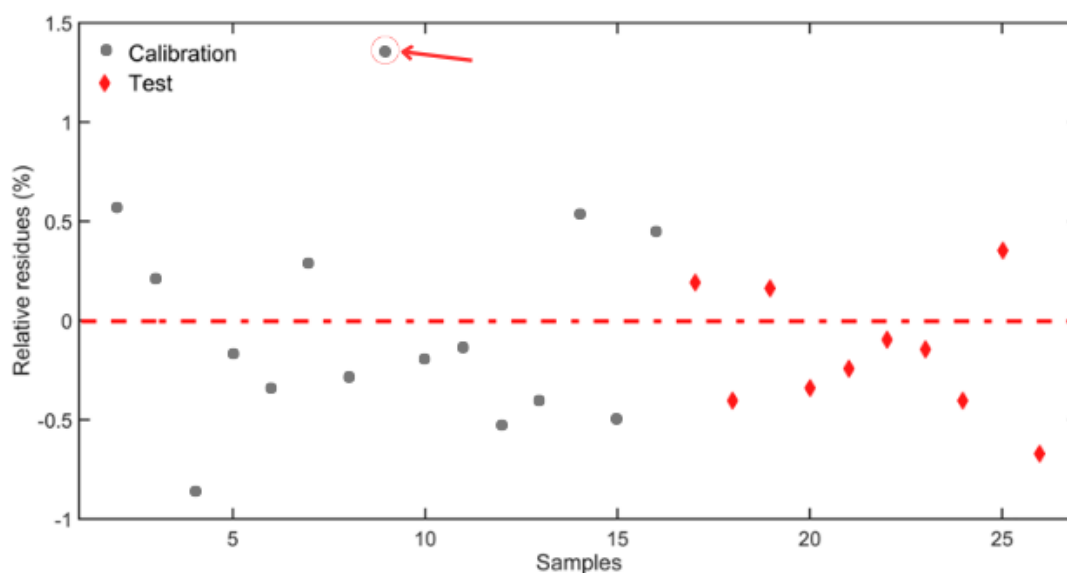
Figura 30 - Curvas de calibração MCR-ALS para determinação de adulteração de biodiesel metílico de macaúba com óleo residual.



Fonte: O autor

A figura 31, Mostra um gráfico de resíduo distribuídos de uma forma uniforme, indicando a ausência de tendências no conjunto de amostras. Tanto o modelo de calibração uma amostra em destacadas apresentou um erro superior a 1%, contudo os valores de RMSEC e RMSEP, ficaram dentro do esperado pela norma. A previsão foi apresentada bem distribuída ao longo da reta. Os pontos cinza (●) representam amostras de calibração e os losango vermelho (◆) são amostras de previsão.

Figura 31- Gráfico de resíduo para o modelo na determinação de adulteração de biodiesel metílico de macaúba (BMM) com óleo residual.



Fonte: O autor

A Tabela 5 apresenta os dados referentes ao RMSEC, RMSEP e R^2 . Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste, com o RMSEC sendo de 0,34% e o RMSEP de 0,52%. Esses resultados indicam um desempenho superior do modelo, o que é confirmado

pelo coeficiente de determinação (R^2), que obteve o valor de 0,9998, demonstrando uma boa linearidade.

Tabela 5- Parâmetros dos modelos MCR-ALS, na determinação de adulteração do biodiesel metílico de macaúba (BMM), adulterada com óleo residual.

Parâmetros	BMM (Teor)
R^2	0,9998
RMSEC (%)	0,34
RMSEP (%)	0,52

9.2 Modelos de Regressão Vetorial de Suporte (SVR)

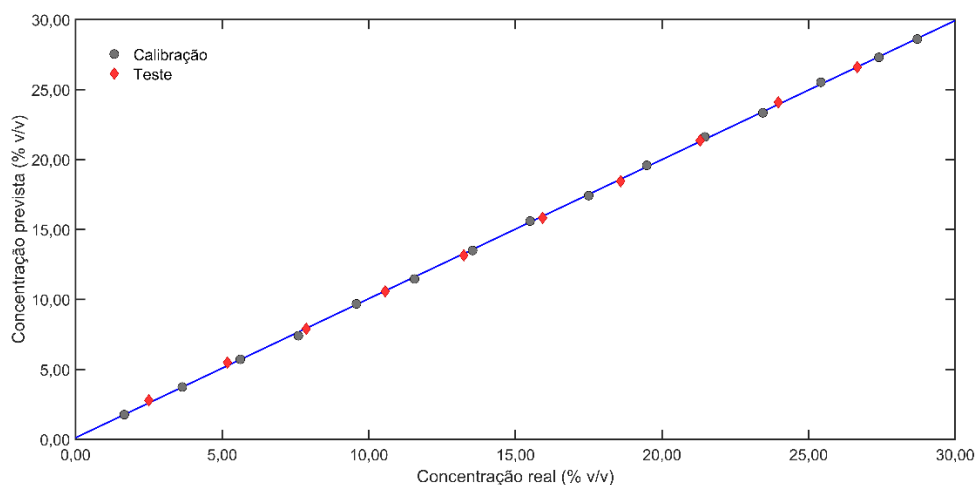
9.2.1 Determinação de teor Biodiesel de dendê em diesel.

Para a construção do modelo de Regressão Vetorial de Suporte (SVR), foi utilizado 15 amostra para calibração e 10 amostras para previsão. Deste conjunto obtidos 125 espectros para cada modelo.

Na construção do modelo SVR a matriz de espectros e o vetor contendo a propriedade de interesse foram padronizados no intervalo entre 0 e 1. A função kernel RBF foi utilizada para mapeamento dos dados em alta dimensão. foi utilizado como pré-processamento o mean-center na matriz espectral X e no vetor de concentração y; e (leave one out), como método de validação cruzada. Foi utilizado para verificar a precisão e a eficácia do algoritmo criado, o Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC), Erro Quadrático Médio de Previsão (RMSEP), Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) e Coeficiente de Determinação (R^2).

A linearidade do modelo, foi verificada com base no gráfico dos valores reais de concentração de biodiesel versus valores previstos pelos modelos. Como pode ser visto na figura 32. As amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelhos (◆), pode-se notar uma distribuição uniforme ao longo da reta. indicando que os dados ajustados pelo modelo estão em conformidade com o comportamento esperado de linearidade. Essa conformidade reflete a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

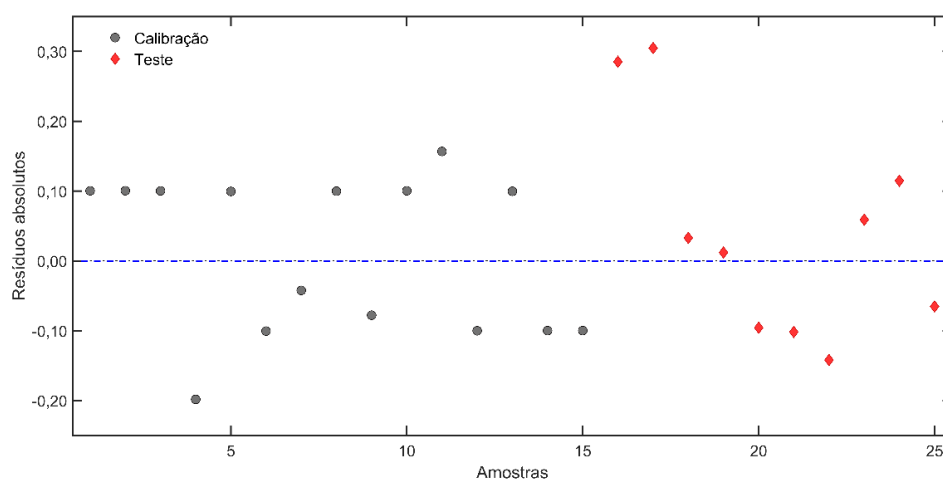
Figura 32- Curvas de calibração SVR em determinação de teor de biodiesel metílico de dendê (BMD) em diesel.



Fonte: O autor

O gráfico de resíduo mostrado na figura 33, mostram a diferença entre os valores preditos pelo modelo e os valores reais do conjunto de dados, ajudando a identificar possíveis padrões ou desvios que o modelo possa estar ignorando. Neste modelo, observa-se uma distribuição aleatória em torno do zero, indicando que o modelo não está tendencioso. As dispersões dotas ficaram abaixo de 1,00%, confirmando a qualidade do modelo construído.

Figura 33 - Gráfico de resíduo SVR, na determinação de teor de biodiesel metílico de dendê (BMD) em diesel.



Fonte: O autor

A Tabela 6, apresenta os dados referentes ao RMSEC, RMSEP, RMSECV e R^2 . Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste, com o erro médio de calibração foi de 0,11, o erro médio de previsão no valor de 0,15 e o erro de validação cruzada foi de 0,31 demonstrando que não houve inconsistência nos resultados. O valor do coeficiente de determinação ficou em 0,9998, bem próximo de 1, evidenciando uma boa linearidade.

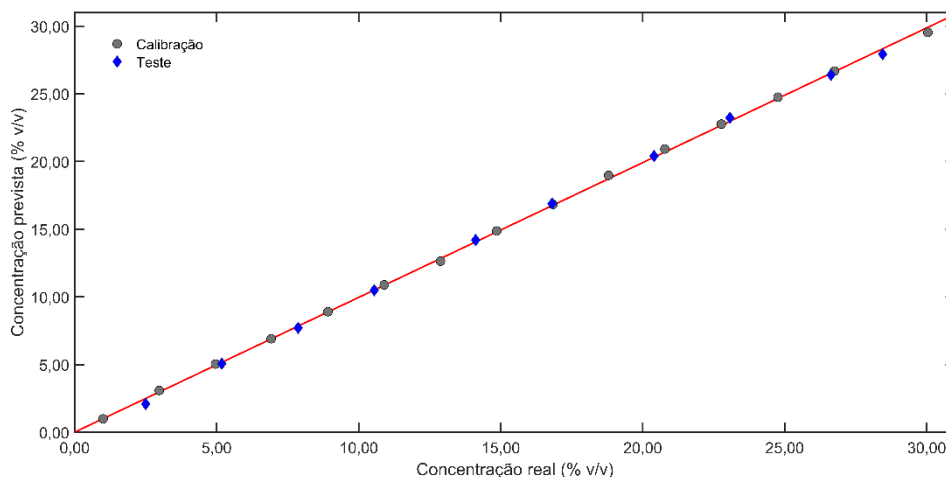
Tabela 6- Parâmetros dos modelos SVR, na determinação de teor de Biodiesel de dendê em diesel.

Parâmetros	BMD (Teor)
R^2	0,9998
RMSEC (%)	0,11
RMSEP (%)	0,15
RMSECV (%)	0,31

9.2.2 Determinação de teor Biodiesel de Macaúba em Diesel

A análise de teor do biodiesel de macaúba possui os mesmos procedimentos aplicados ao biodiesel de dendê. Como pode ser visto na figura 34, as amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelhos (◆), O valores estão distribuídos de uma forma uniforme ao longo da reta. indicando que os dados ajustados pelo modelo estão em conformidade com o comportamento esperado de linearidade. Essa conformidade reflete a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

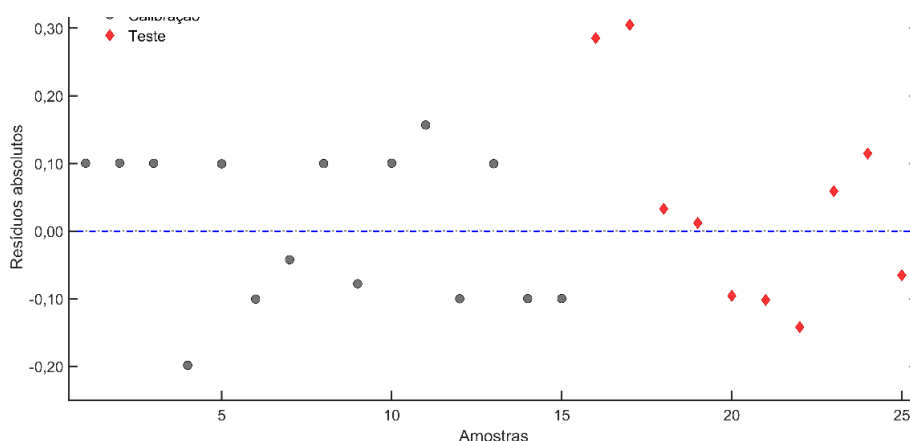
Figura 34 - Curvas de calibração SVR em determinação de teor de Biodiesel metílico de macaúba (BMM) em diesel.



Fonte: O autor

O gráfico de resíduos apresentado na Figura 35, observe-se uma distribuição dos resíduos em torno de zero, o que indica a ausência de tendências além disso, as dispersões observadas ficaram menores que 1,00%, reforçando a qualidade do modelo desenvolvido.

Figura 35 - Gráfico de resíduo SVR, na determinação de teor de biodiesel metílico de macaúba (BMM) em diesel.



Fonte: O autor

A Tabela 7 apresenta os dados referentes ao RMSEC, RMSEP, RMSECV e R^2 . Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste, com o erro médio de calibração de 0,16, o erro médio de previsão no valor de 0,24 e o erro de validação cruzada foi de 0,22 demonstrando que não houve inconsistência nos resultados. O valor do coeficiente de determinação ficou em 0,9994, bem próximo de 1, evidenciando uma boa linearidade.

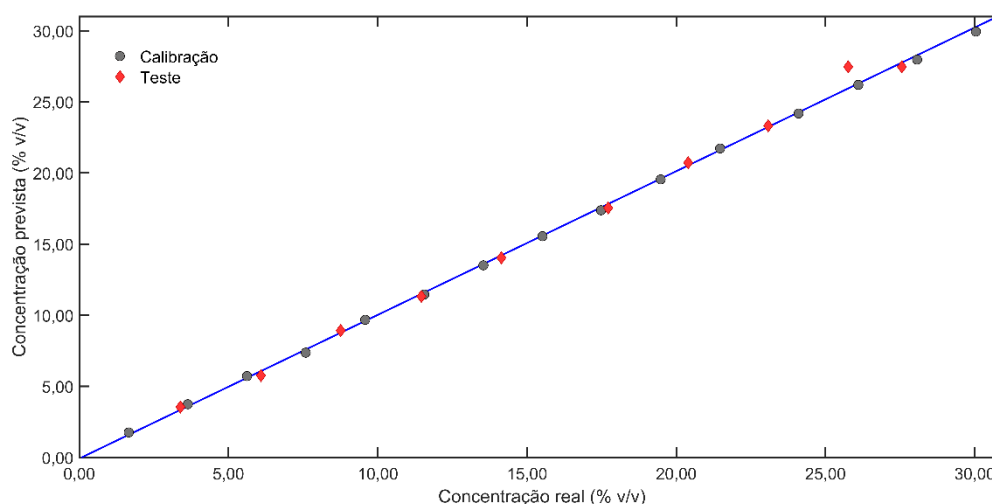
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos SVR, na determinação de teor de Biodiesel metílico de macaúba (BMM) em diesel.

Parâmetros	BMD (Teor)
R^2	0,9994
RMSEC (%)	0,16
RMSEP (%)	0,24
RMSECV (%)	0,22

9.2.3 Determinação de adulteração do biodiesel de dendê (B14) com óleo lubrificante.

O gráfico de linearidade da adulteração do biodiesel, demonstrou um bom comportamento, com todos os pontos distribuídos de forma uniforme em toda a reta, como pode ser visto na figura 36, as amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelhos (◆), os resultados de RMSEC e RMSEP estão em conformidade com a linearidade da curva de calibração refletindo a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

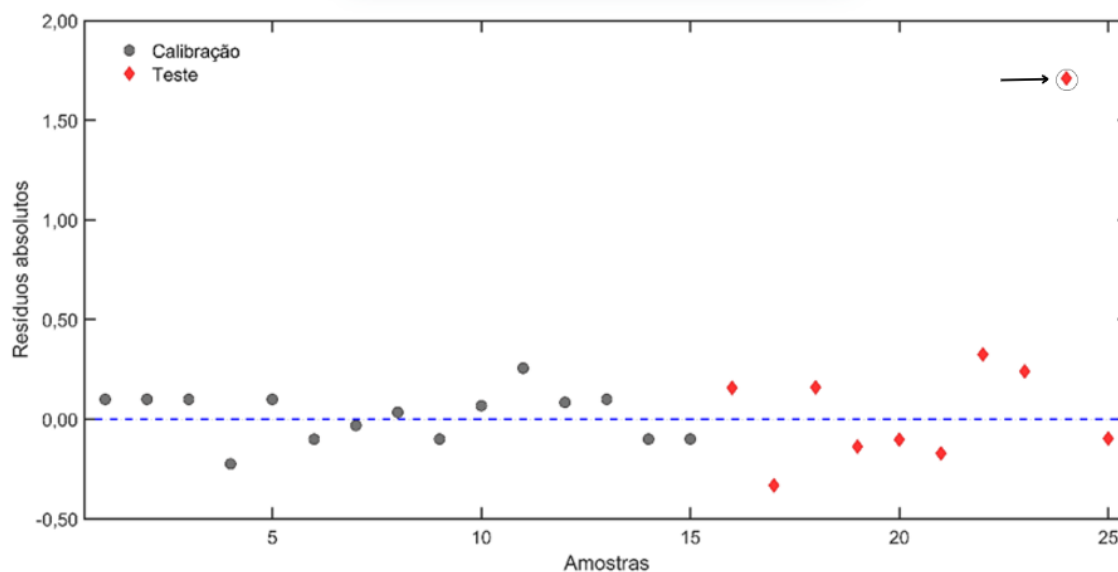
Figura 36 - Curvas de calibração SVR na determinação de adulteração de biodiesel metílico de dendê (BMD) com óleo lubrificante.



Fonte: O autor

O gráfico de resíduos apresentado na Figura 37, observe-se uma distribuição dos resíduos em torno de zero, o que indica a ausência de tendências obtive pontos distribuídos de forma aleatória ao longo da reta, com exceção da amostra destacada com uma seta, pois teve erro superior a 1%, contudo os erros de validação cruzada ficaram baixo, demonstrando que esta amostra não influenciou para um resultado negativo. Os outros pontos ficaram todos abaixo de 1, confirmando a qualidade do modelo SVR desenvolvido.

Figura 37- Gráfico de resíduo SVR, da adulteração do B14 (Diesel/Biodiesel de dendê), com óleo lubrificante.



Fonte: O autor

A Tabela 8, apresenta os dados referentes ao RMSEC, RMSEP, RMSECV e R^2 . Observa-se que o modelo obteve um bom ajuste, com o erro médio de calibração de 0,12, o erro médio de previsão no valor de 0,58 e o erro médio de validação cruzada foi de 0,29 demonstrando que não houve inconsistência nos resultados entre os gráficos de linearidade e de resíduos. O valor do coeficiente de determinação ficou em 0,9965, bem próximo de 1.

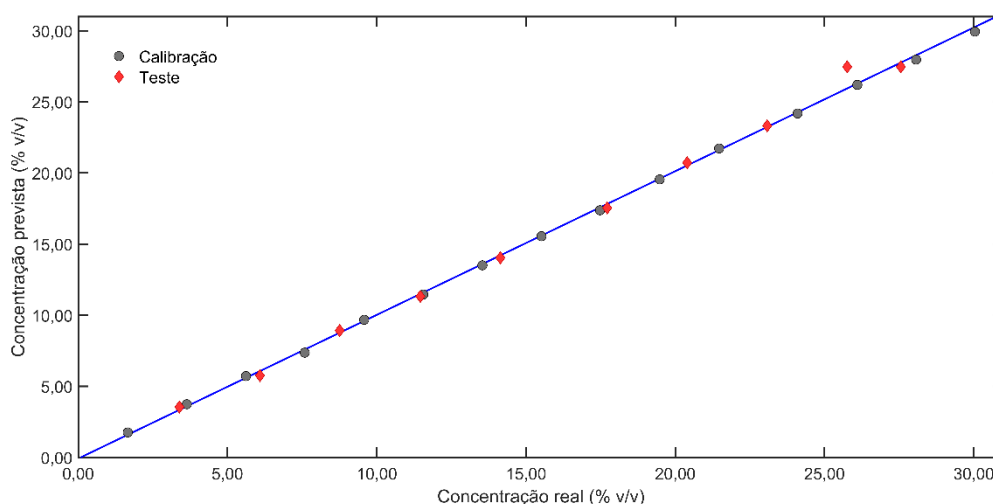
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos SVR na adulteração do B14 (Biodiesel de dendê/ Diesel), com óleo lubrificante.

Parâmetros	BMD
	Adulterado óleo de soja residual
R^2	0,9965
RMSEC (%)	0,12
RMSEP (%)	0,58
RMSECV (%)	0,29

9.2.4 Determinação de adulteração do biodiesel metílico de macaúba (B14) com óleo residual.

O gráfico de linearidade da adulteração do biodiesel, demonstrou um bom comportamento, com todos os pontos distribuídos de forma aleatória em toda a reta, como pode ser visto na figura 38, as amostras de calibração pontos cinzas (●) e amostras de previsão losango vermelhos (◆), os resultados de RMSEC e RMSEP estão em conformidade com a linearidade da curva de calibração refletindo a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

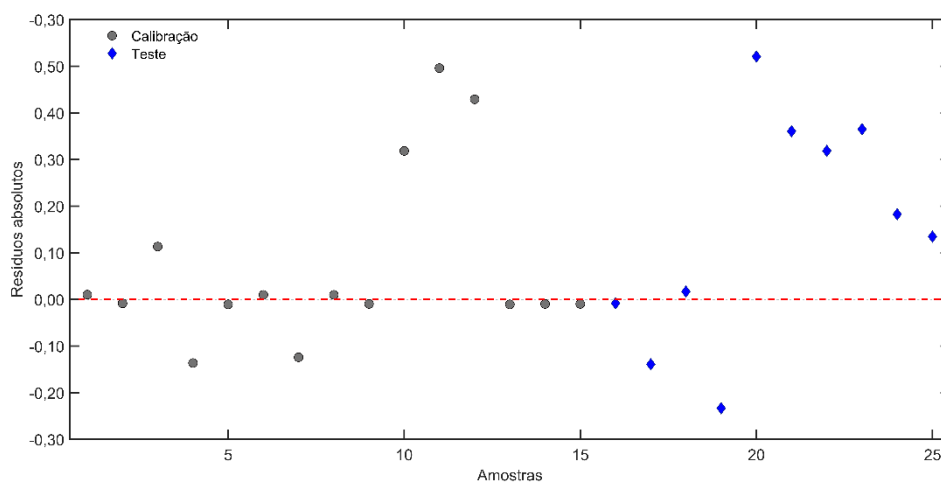
Figura 38 - Curvas de calibração SVR, da adulteração do B14 (Diesel/Biodiesel de macaúba), com óleo de soja residual.



Fonte: O autor

O gráfico de resíduo do B14 adulterado com óleo de soja residual conforme pode ser visto na figura 39, tiveram uma dispersão maior, contudo o valor do RMSECV foi menor que 1, e os resultados do RMSEC e RMSEP, demonstram a qualidade do modelo SVR. Podemos observar que não tem padrão de tendencia, justificando os bons resultados de calibração e previsão.

Figura 39 - Gráfico de resíduo SVR, da adulteração do B14 (Diesel/Biodiesel de dendê), com óleo de soja residual.



Fonte: O autor

A Tabela 9, apresenta os dados relacionados ao RMSEC, RMSEP, RMSECV e R^2 . Os resultados indicam que o modelo teve um bom ajuste, com erro médio de calibração (RMSEC) de 0,20, erro médio de previsão (RMSEP) de 0,28 e erro médio de validação cruzada (RMSECV) de 0,29. Esses valores demonstram a consistência entre os gráficos de linearidade e de resíduos. Além disso, o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9994, demonstrando a qualidade do modelo.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos SVR na adulteração do B14 (Biodiesel de macaúba/ Diesel), com óleo lubrificante.

Parâmetros	BMM
	Adulterado óleo de soja residual
R^2	0,9994
RMSEC (%)	0,20
RMSEP (%)	0,28
RMSECV (%)	0,29

Na literatura a identificação de teor de biodiesel e bioquerosene utilizando a espectroscopia na região do infravermelho associada à análises dos componentes

principais e à regressão por mínimos quadrados parciais, tem demonstrado resultados promissores.

Em 2017, Verônica de Lima utilizou o MCR-ALS para quantificar o processo de produção de biodiesel em um estudo de cinética numa reação de transesterificação, dentre as amostras de estudos estão as com a identificação de 107 e 207. Para a amostra 107, os resultados obtidos foram um Erro Quadrático Médio de Calibração (RMSEC) de 4,10% e um Erro Quadrático Médio de Previsão (RMSEP) de 4,95%. Já para a amostra 207, os valores encontrados foram um RMSEC de 4,74% e RMSEP de 4,41%. Em 2021,

Maria Teresa Carvalho também utilizou o MCR-ALS, para identificar o teor de bioquerosene de macaúba em querosene de aviação, tendo como resultado um RMSEC de 1,85% e RMSEP de 2,39%.

Neste trabalho, os resultados na determinação do teor de biodiesel metílico de dendê em misturas com diesel, utilizando MCR-ALS, apresentou resultados de RMSEC de 0,52% e RMSEP de 0,65%. Na determinação do teor de biodiesel metílico de macaúba em diesel utilizando obteve resultados de RMSEC de 0,32% e RMSEP de 0,46%. Ambos os resultados foram promissores.

Ao comparar os resultados obtidos por Verônica de Lima em 2017 e Maria Teresa Carvalho em 2021 com os meus, observou-se que os valores de RMSEC e RMSEP apresentados nesta pesquisa foram significativamente menores confirmando a qualidade dos modelos. Apesar da metodologia da pesquisa ser diferente, contudo, a identificação de teor de biodiesel ou bioquerosene utilizando o método MCR-ALS, foram iguais sendo possível fazer estas comparações.

10 CONCLUSÃO

Conclui-se que o projeto alcançou seu objetivo ao desenvolver métodos analíticos eficazes para determinar o teor de biodiesel metílico de dendê e macaúba em misturas com diesel, além de identificar possíveis adulterações com óleo de soja residual (fritura) e óleo lubrificante automotivo. A abordagem adotada, que combina a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Médio com Calibração Multivariada por MCR-ALS e SVR, mostrou-se promissora para atender às demandas de precisão e confiabilidade nas análises realizadas.

Todas as etapas do estudo propostas foram realizadas com sucesso, abrangendo a produção de biodiesel no laboratório, a preparação de amostras de misturas de biodiesel metílico de dendê e macaúba com diesel, em concentrações de 1,00 a 30,00% (v/v) para determinação de teor, bem como adulterações com óleo de soja residual e óleo lubrificante automotivo usado. Os espectros MIR obtidos foram utilizados para a construção de modelos de calibração multivariada MCR-ALS e SVR, capazes de prever o teor de biodiesel e identificar possíveis adulterações nas misturas com diesel B14. Por fim, todos os modelos propostos foram validados conforme as normas ASTM E1655 e ABNT NBR 15568, a validação dos modelos demonstrou sua eficiência e confiabilidade, evidenciando seu potencial para aplicações analíticas precisas e robustas.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 15568. **Determinação do teor de Biodiesel em óleo Diesel por Espectroscopia na região do Infravermelho Médio.** São Paulo, 2008.

ALVES, J. L. F., da Silva, J. C. G., Mumbach, G. D., Alves, R. F., de Sena, R. F., Machado, R. A. F., Marangoni, c., **Potential of Macauba endocarp (Acrocomia aculeate) for Bioenergy Production: Multi-component kinetic study and estimation of thermodynamic parameters of activation.** *Thermochimica Acta*, 708, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2021.179134>

ALVES, JULIO CESAR L., POPPI, R. J. . **Biodiesel content determination in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and support vector machines (SVM).** *Talanta*, 104, 155–161, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.033>

ALVES, JULIO C. L. **Máquina de Vetores de Suporte aplicada a dados de espectroscopia NIR de combustíveis e lubrificantes para o desenvolvimento de modelos de regressão e classificação.** 2012. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012a.

ALVES, JULIO C. L., **Máquina de Vetores de Suporte aplicada a dados de espectroscopia NIR de combustíveis e lubrificantes para o desenvolvimento de modelos de regressão e classificação.** 2012. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012b.

AMARAL, FABIANO P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da Macaúba.** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2007. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/90468>

ANNUAL REPORT 2020. **Annual Report 2020.** <https://doi.org/10.61145/ccpo5684>

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO. ANP. **Programa de Monitoramento de Qualidade dos Combustíveis Característica Físico Química** . Acesso em: 21 mar. 2023. <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiaOTkyOTljYjgtNmQ2Yy00NTU0LTlmYjUtZWNI0GRiNzczMjc2IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzkyMyJ9&pageName=ReportSection5b31ae4acdb813cabd43>

ANP. **Programa de qualidade dos combustivel (Painel dinâmico). Característica Físico Química** . Acesso em: 5 de set. 2024 <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiaOTkyOTljYjgtNmQ2Yy00NTU0LTlmYjUtZWNI0GRiNzczMjc2IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzkyMyJ9&pageName=ReportSection5b31ae4acdb813cabd43>

WNIOGRiNzczMjc2liwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection5b31ae4acdb813cabd43

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7371: **Método de teste padrão para Determinação do Teor de Biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos) em óleo diesel usando espectroscopia de infravermelho médio (método FTIR-ATR-PLS)**, ASTM Internacional, 2014.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (EIA). **Moldando Um Futuro Energético Seguro e Sustentável Para Todos**. 2019. <https://www.iea.org/>, Acesso em: 14 abr. 2019.

ASSIS, N. DOS S. DE, BORGES, A. W., SQUEFF, T. DE A. F. R. C. **Biofuels and energy transition policy in Brazil: contributions, limits and possibilities given the need for climate justice in the Capitalocene**. *Concilium*, 24(2), 338–362, 2024. <https://doi.org/10.53660/clm-2792-24b42>

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Portaria MCT nº 702, de 30 de outubro de 2002**. 2002. Acesso em: 20 Out. 2022. https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=122459&fileName=LegislacaoCitada%20PL%20526/2003

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. Universidade Federal de Viçosa. 2007. 189 p.

BARROS D. T., **Macaúba** - Portal Embrapa. 2021.

<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/95045656/macauba-pode-ser-um-dos-vetores-de-desenvolvimento-do-distrito-federal>

BONESSO, D. **Estimação dos Parâmetros do Kernel em um Classificador SVM na Classificação de Imagens Hiperespectrais em uma Abordagem Multiclasse**. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) Universidade Federal do rio Grande do Sul. Centro Estadual de Sensoriamento Remoto, Curitiba, 2013. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/86168>

BRAHMA, S., Nath, B., Basumatary, B., Das, B., Saikia, P., Patir, K., Basumatary, S. , **Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production**. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100284. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100284>

BRASIL. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção

1, Brasília, DF, 27 dez. 2017. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2017-2018/2017/lei/L13576.htm>.

BRUDZEWSKI, K., KESIK, A., KOŁODZIEJCZYK, K., ZBOROWSKA, U., ULACZYK, J., **Gasoline quality prediction using gas chromatography and FTIR spectroscopy: An artificial intelligence approach**. *Fuel*, 85(4), 553–558, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.07.019>

CÂMARA, A. B. F., DA SILVA, W. J. O., NEVES, A. C. D. O., MOURA, H. O. M. A., DE LIMA, K. M. G., DE CARVALHO, L. S., **Excitation-emission fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC and MCR-ALS with area correlation for investigation of jet fuel contamination**. *Talanta*, 266. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125126>

CHERWOO, L., GUPTA, I., FLORA, G., VERMA, R., KAPIL, M., ARYA, S. K., RAVINDRAN, B., KHOO, K. S., BHATIA, S. K., CHANG, S. W., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., ASHOKKUMAR, V., **Biofuels an alternative to traditional fossil fuels: A comprehensive review**. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 60(October), 103503, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103503>

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICAS ENERGÉTICAS (CNPE). **Lei n. 11.096, de 13 de Janeiro de 2005**. 2005. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/L11096.htm

CONZEN, J.-P., **Multivariate Calibration: A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry**. Bruker, 1. 2006.

CORDEIRO D., W. F., LAURENTINO A., J. C., POPPI, R. J. (2017). **MCR-ALS with correlation constraint and Raman spectroscopy for identification and quantification of biofuels and adulterants in petroleum diesel**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 169, 116–121, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.04.002>

CORIGLIANO, O., Algieri, A., **A comprehensive investigation on energy consumptions, impacts, and challenges of the food industry**. *Energy Conversion and Management*: X, 23(April), 100661, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100661>

CORTES, C.; VAPNIK, V. N. Support-Vector Networks. *Machine Learning*. v. 20, p. 273–297, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF00994018>

- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2008. 732 p. <https://editoraunicamp.com.br/catalogo/?id=1848>
- DA COSTA, L. G., SITOIE, B. V., SANTOS, D. Q., NETO, W. B. , **Quantification of crambe biodiesel content in diesel blends using MIR spectroscopy end variables selection**. *Quimica Nova*, 43(6), 723–728, 2020. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170554>
- DEBUS, B., Vitale, R., Sasaki, S., Asahi, T., Sliwa, M., & Ruckebusch, C., **A multivariate curve resolution approach to separate UV–vis scattering and absorption contributions for organic nanoparticles**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72–76, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.11.011>
- EUROPEAN STANDARD DIN.EN 14078. **Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - infrared spectroscopy method**. Berlin: Deutsches Institut für Normung. 2004.
- FERREIRA, M. M.C. **Quimiometria: conceitos, metodos e aplicações**. 2015. Campinas, SP: Ed. unicamp, 493p, 2015. <https://doi.org/10.7476/9788526814714>
- FILGUEIRAS, P. R. **Regressão Por Vetores De Suporte Aplicado Na Determinação De Propriedades Físico-Químicas De Petróleo E Biocombustíveis**. 2014.
- FURTADO, W. DE L. **Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)**. 2017. https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-ARZU4Z/1/disserta__o_weronica_final.pdf
- FELIPE IGOR L. DE SOUZA, A KALYL C. LIMA, A WANDERSON S. DE LIMA, A REGINA M. MENDES OLIVEIRAA , **Avaliação do Óleo de Macaúba: Rendimento Extrativo, Qualidade, Índices Nutricionais e Perfil Lipídico do Biodiesel**. *Revista Virtual de Química*, Vol. 16, N 1, 2024. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20230047>
- HOFMANN. T, SCHOLKOPF. B, SMOLA, A. **Kernel methods in machine learning**. *In The annals of statistics*. V.36, p. 50), 2008. <https://doi.org/10.1214/0090536070000000677>
- IPE. **Empresa de Pesquisa Energética**. 2023. <https://www.epe.gov.br/pt/imprensa/noticias/energia-renovavel-no-setor-de-transportes-alcanca-22-5-em-2023>, acessado em 12 de outubro de 2024.
- THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth

- Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change . **Core Writing Team,** H. Lee and J. Romero. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115. 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647
- IVANOVICH, C. C., SUN, T., GORDON, D. R., OCKO, I. B. **Future warming from global food consumption.** *Nature Climate Change*, 13(3), 297–302, 2023 <https://doi.org/10.1038/s41558-023-01605-8>
- JAUMOT, J., GARGALLO, R., DE JUAN, A., TAULER, R. **A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(1), 101–110, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>
- JOSEPH F. HAIR, JR; ROLPH E, ANDERSON; RONALD L., TATHAM; WILLIAM C., B. **Analise Multivariada de Dados.** p. 27–28, 2005.
- JORDI RIU, BARBARA GIUSSANI, *Analytical chemistry meets art: The transformative role of chemometrics in cultural heritage preservation,* *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 247, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2024.105095>.
- JAUMOTA J.; GARGALLOA R.; JUANA A.; TAULERB R. **A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB.** *Science Direct*. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.007>
- JOAQUIM JAUMOT, ANNA DE JUAN, ROMÀ TAULER, **MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications,** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 140, 2015, Pages 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>.
- KARMAKAR, B., HALDER, G. **Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies.** *Energy Conversion and Management*, 182, 307–339 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.066>
- LORENA, A. C., DE CARVALHO, A. C. P. L. F. (2007). **Uma Introdução às Support Vector Machines.** *Revista De Informática Teórica E Aplicada*, 14(2), p.43–67, 2007. <https://doi.org/10.22456/2175-2745.5690>
- LUIZ P. R., VINÍCIUS K., MARIA APARECIDA F. CÉSAR-OLIVEIRA, ALINE S. M., SHIRLEY N., NÁDIA K., FERNANDO W., CLAUDINEY S. C., **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis,** *Revista Virtual de Química*, Vol. 9, N 1, 2017.
- MASSART, D. L., **Data Handling in Science and Technology: Part A**, v. 20. Amsterdã: Ed. Elsevier, 1998.

MARÇO, P. H., VALDERRAMA, P., ALEXANDRINO, G. L., POPPI, R. J., TAULER, R. **Multivariate curve resolution with alternating least squares: description, operation and applications.** Química Nova, 37(9), 1525–1532, 2014a <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140205>

MARÇO, P. H., VALDERRAMA, P., ALEXANDRINO, G. L., POPPI, R. J., TAULER, R. (2014b). **Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: Descrição, funcionamento e aplicações.** Química Nova, 37(9), 1525–1532, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140205>

MARETTO, D. A. **Aplicação de máquinas de vetores suporte para desenvolvimento de modelos de classificação e calibração multivariada em espectroscopia no infravermelho.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2011.

MIGNARD, F. **Stability of L4 and L5 against radiation pressure.** Celestial Mechanics, 34(1–4), 275–287, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF01235809>

MIZIK, T., GYARMATI, G. **Economic and Sustainability of Biodiesel Production.** A Systematic Literature Review. Clean Technologies, 3(1), 19–36, 2021. <https://doi.org/10.3390/CLEANTECHNOL3010002>

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Mistura de 14% de biodiesel no diesel começa a valer nesta sexta-feira.** 2024. <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mistura-de-14-de-biodiesel-no-diesel-comeca-a-valer-nesta-sexta-feira>

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13%.** 2021.

https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10%.** 2022a. <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **MME reafirma o acerto da decisão do CNPE de manter o teor de biodiesel no diesel em 10%.** 2022b. <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>

- MOTA, C. S., CORREA, T. R., GROSSI, J. A. S., CASTRICINI, A., RIBEIRO, A. S. **Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita , pós-colheita e qualidade dos frutos.** Informe Agropecuário, 32(265), 41–51, 2011.
- MULLER, A. A., FURLAN, J. J., CELESTINO, P. F. **A Embrapa Amazonia Oriental e o Agronegócio do dendê no Pará.** Documentos, 67. 2006.
- MARK B. VERDE, LINDA H. PARDO, SCOTT W. BAILEY, JOHN L. CAMPBELL, WILLIAM H. MCDOWELL, EMILY S. BERNHARDT, EMMA J. ROSI. **Previsão de variação de alta frequência em concentrações de soluto de fluxo com sensores de qualidade de água e aprendizado de máquina.** *Hidrological Processes*, V 35, Ed 1, 2021. <https://doi.org/10.1002/hyp.14000>
- NASCIMENTO NETO, J.; Vasconcellos R. M. G.; Ferreira, A. A. Filtragem SVD Aplicada na Redução de Ruído em Sinais não-lineares contaminados. **Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics**, v. 8, n. 1, 2021.
- NORMA BRASILEIRA. NBR 15568: Biodiesel - **Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio.** Rio de Janeiro, 2008.
- <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/40641/nbr15568-biodiesel-determinacao-do-teor-de-biodiesel-em-oleo-diesel-por-espectroscopia-na-regiao-do-infravermelho-medio>
- PERKIN ELMER. **Espectroscopia FT-IR - Refletância Total Atenuada (ATR), Life and Analytical Sciences.** 2007.
- <https://diverdi.colostate.edu/C431/experiments/infrared%20spectroscopy%20-%20transmission%20and%20attenuated%20total%20reflectance/references/ATR%20-%20Perkin%20Elmer.pdf>
- PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL (PNPB); BRASIL, G. F., **Programa Nacional De Produção E Uso De Biodiesel (Pnpb).** 2004.
- <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/biodiesel/pnpb>
- PASQUINI, C., **Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications.** Journal of the Brazilian Chemical Society. 2003.
- PETRY, P. **Avaliação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB): Avanços e desafios em onze anos de mistura compulsória.** Dissertação de Mestrado. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1–122, 2020.

PNPB. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel** (PNPB) — Português (Brasil). 2022. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>

PYDIMALLA, M., Husaini, S., Kadire, A., & Verma, R. K., **Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities**. *Materials Today: Proceedings*, 92, 458–464, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.593>

RAMOS, L. P., KOTHE, V., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., MUNIZ-WYPYCH, A. S., NAKAGAKI, S., KRIEGER, N., WYPYCH, F., CORDEIRO, C. S., **Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties**. In . *Revista Virtual de Química* (Vol. 9, Issue 1, pp. 317–369). . Sociedade Brasileira de Química. 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170020>

RAVAZZI, C. G., **Identificação e quantificação de adulterantes de Whey protein concentrado empregando espectroscopia no infravermelho próximo e resolução multivariada de curvas**. Dissertação de mestrado. 2019.

<https://unicamp.br/unicamp/teses/2019/01/23/identificacao-e-quantificacao-de-adulterantes-em-whey-protein-concentrado/>

RIAL, R. C., Biofuels versus climate change: **Exploring potentials and challenges in the energy transition**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 196(March), 114369, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114369>

RIDDELL, L. A., LINDNER, J. P. B., DE PEINDER, P., MEIRER, F., BRUIJNINCX, P. C. A. **Rapid Lignin Thermal Property Prediction through Attenuated Total Reflectance-Infrared Spectroscopy and Chemometrics**. *ChemSusChem*, 17(9), 1–9, 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301464>

C. RUCKEBUSCH, L. BLANCHET, **Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges**, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 765, Pages 28-36, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.028>.

RAMALHO FILHO, ANTONIO. **Zoneamento agroecológico, produção e manejo da cultura de palma de óleo na Amazônia** / editores: Antonio Ramalho Filho et al. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.

C. RUCKEBUSCH, L. BLANCHET, **Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges**, *Analytica Chimica Acta*, Volume 765, 2013, Pages 28-36, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.028>.

SANTOS, E. A. Dos. **Caracterização de dendezeiros subespontâneos com base na produção de frutos e cachos**. Ilhéus, BA: UESC, 74 p. 2010. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=191969 :. Acesso em: 25 de março de 2024

SKOOG, D. A.; James, H. F.; Nieman, T. A. (2009). **Princípios de Análise Instrumental**: Vol. II, 6ª Ed, 2009.

SANTANA, IGO MIRANDA; MARCIA C, BREITKREITZ; LICARIO PINTO. **Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares Applied to Chromatographic Data: From the Basics to the Recent Advances** . Brazilian Journal of Analytical Chemistry, 2021. doi: 10.30744/brjac.2179-3425.RV-30-2021

UNITED NATIONS DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, **Population Division**. World Population Prospects 2024. <https://population.un.org/wpp/>
VALDERRAMA, P., BRAGA, J. W. B., POPPI, R. J., **State of the art of figures of merit in multivariate calibration**. Quimica Nova, 32(5), 1278–1287. 2009. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000500034>

UNITED NATIONS . **World Population Prospects: Summary of Results**. UN DESA/POP/2024/TR/NO. 9. New York: United Nations. 2024. <https://desapublications.un.org/publications/world-population-prospects-2024-summary-results>